

未知物質の探索に関する研究
(第1報)

1996

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第92号

無機材質研究所研究報告書第92号正誤表

| 頁 | 訂 正 位 置 | 誤 | 正 |
|----|-------------|--------------------------|-----------------|
| 4 | 左欄 上から 12行目 | <u>研究官</u> | 研究員 |
| 4 | 左欄 上から 13行目 | (平成 <u>2年6月</u> ~平成8年3月) | (平成3年4月~平成8年3月) |
| 4 | 右欄 上から 4行目 | <u>和光</u> 純 | 秋光 純 |
| 4 | 右欄 上から 11行目 | <u>和光</u> 純 | 秋光 純 |
| 10 | 左欄 上から 11行目 | <u>Ai</u> | A1 |
| 11 | 右欄 上から 33行目 | <u>Bill</u> | Bull |

目 次

| | |
|---|----|
| 1. 研究概要及び構成 | 1 |
| 1.1 はじめに | 1 |
| 1.2 研究の概要 | 1 |
| 1.3 研究構成員 | 4 |
| 1.4 化学結合・反応予測研究会 | 4 |
| 1.5 執筆分担 | 4 |
| 2. 電子状態の研究による物質の構造予測に関する研究 | 5 |
| 2.1 はじめに | 5 |
| 2.2 計算方法 | 5 |
| 2.3 計算結果 | 6 |
| 2.4 まとめ | 10 |
| 3. 電子状態の研究による物質の物性予測に関する研究 | 26 |
| —磁性半導体の物性に関する理論的研究— | |
| 3.1 はじめに | 26 |
| 3.2 不純物磁性半導体中の高密度伝導電子の存在形態と非金属—金属転移 | 26 |
| 3.3 ユーロピウムカルコゲナイドに於ける光誘起局在磁気ポーラロンとルミネッセンス | 30 |
| 3.4 強磁性半導体の伝導帯の底のエネルギーの常磁性領域に於ける温度変化に関する研究 | 32 |
| 3.5 閃亜鉛鉱型MnTeのバンドギャップの異常な温度変化について | 34 |
| 3.6 おわりに | 34 |
| 4. 固体内結合理論の構築に関する研究 | 36 |
| 4.1 はじめに | 36 |
| 4.2 局所密度近似を越える取り扱い | 36 |
| 4.3 実空間差分による電子構造計算 | 37 |
| 4.4 まとめ | 40 |
| 5. 新しい無機イオン交換体のデザインおよび合成の研究 | 41 |
| 5.1 はじめに | 41 |
| 5.2 Bi ₂ O ₃ によるヨウ化物イオンの除去に関する研究 | 42 |
| 5.3 新化合物Bi ₅ O ₇ (NO ₃)の合成とイオン交換特性に関する研究 | 46 |
| 5.4 新化合物Bi ₁₀ O _{13-x} (NO ₃) _{4-2x} (-0.18 ≤ X ≤ 0.29)の合成及びその交換特性に関する研究 | 54 |

| | |
|--|-----|
| 6. 新しい酸化物イオン伝導体のデザイン及び創製に関する研究 | 58 |
| －酸化ビスマス (Bi_2O_3) と希土類酸化物 (Ln_2O_3 , $\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Er}, \text{Y}$) との系の相平衡－ | |
| 6.1 はじめに | 58 |
| 6.2 実 験 | 59 |
| 6.3 結果と検討 | 59 |
| 6.4 結 論 | 65 |
| 7. 新しい多成分系酸化物のデザイン及び創成に関する研究 | 67 |
| 7.1 ホモロガス化合物 $(\text{RAO}_3)_n(\text{MO})_m$ の合成及び相平衡・結晶構造に関する研究 | 67 |
| 7.2 合成及び相平衡に関する研究 | 67 |
| 7.3 結晶構造に関する研究 | 75 |
| 8. 合成情報の解析・評価による物質設計システムの確立に関する研究 | 78 |
| 8.1 $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}_3 - \text{M}'\text{O}$ 系の相平衡状態図・ $\text{RMO}_3(\text{M}'\text{O})$ 及び $(\text{RMO}_3)_n(\text{M}'\text{O})_m$ の結晶構造と物性の体系化 | 78 |
| 9. 結晶構造の解析・評価による物質データの体系化に関する研究 | 80 |
| 9.1 はじめに | 80 |
| 9.2 イオン半径について | 80 |
| 9.3 Ga についての研究 | 81 |
| 9.4 In についての研究 | 89 |
| 9.5 Zn についての研究 | 90 |
| 10. 残された問題と将来の展望 | 95 |
| 11. 研究成果 | 97 |
| 11.1 発表論文 | 97 |
| 11.2 特許出願 | 100 |
| 11.3 受 賞 | 100 |

1. 研究の概要および構成

1.1 はじめに

未知物質探索センターは平成2年6月に、化学結合、反応理論の新たな構築、及、既知化合物のデータの体系化をはかり、系統的に未知物質の物性予測および探索、創性を行うことを目的として発足した。

この目的にそって研究を進めるために、理論、合成、データベースの三つ分野で、それぞれのテーマを設定した。理論分野のテーマは「化学結合の解明、反応予測及物性予測に関する理論的研究」、合成分野のテーマは「未知物質創成のデザイン及合成に関する研究」、データベース分野のテーマは「物質データの体系化に関する研究」である。

1.2 研究の概要

理論分野の研究ではテーマをさらに三つに分けて研究を進めた。第2章、第3章、第4章がその三つのテーマに対応している。

第2章では、「電子状態の研究による物質の構造予測に関する研究」について記してある。この研究では、理論的立場からの未知物質の探索（物質設計）を最終目標とし、現在も構築中であるが、ノルム保存型擬ポテンシャルデータベースNCPS95を用いて第一原理分子動力学法から以下の系の計算を行い、次に述べるような成果を得た。

(1)Si(001)表面に吸着したアルカリ金属(Li, Na, K)の第一原理電子状態計算とその構造の最適化。(2)高圧下でのシリカ(SiO₂)の安定構造の探索(ステイショバイト, CaCl₂型構造, α-PbO₂型構造)と電子状態計算、及ステイショバイトからCaCl₂型への転移圧が45GPaであることを求めた。(3)C(001)表面に吸着した水素の第一原理電子状態計算とその安定構造の計算を行い最も安定と思われるモノハイドライド構造の表面電子状態が半導体的であることがわかった。(4)BCN系の計算(これはまだテスト的なものであり、具体的な成果はない)。(5)ノルム保存型擬ポテンシャルデータベースNCPS95の構築(最終目標である未知物質探索への第一歩)。

これらの計算から、数個から数十個までの複数の系の電子状態や(局所的ではあるが)安定構造を求めることができた。

第3章では、「磁性半導体の研究による物質の物性予測に関する研究」について記してある。この研究では、磁性半導体の伝導電子の関与する物性を理論的に探索し物性予測、物性解析を行ってきた。

磁性半導体は、キャリアである電子や正孔が磁氣的性質を担う磁気スピンと相互作用する結果、輸送現象や母体の磁氣的・光学的性質が大きく変化する。最近では、II-VI族化合物半導体の陽イオンの一部をMnなどの2価の磁性イオンで置換した希薄磁性半導体が注目されており、ここでも、キャリアと局在スピンの相互作用が本質的に重要な役割を担っている事を示す実験結果が報告されている。このような磁性半導体に特有な物性の発現機構を明らかにする事は、これ等の物質の基礎的理解のみに留まらず、次世代材料として期待されている磁性半導体の応用にとっても重要な事であろう。このような観点から、磁性半導体中のキャリアと磁性を担う局在スピンの相互作用により生じる現象の発現機構の統一的理解と、新たな物性を探索するための理論的研究を実施した。

この目的に添って第3章では、4つの研究課題を扱っている。まず、キャリアが不純物や欠陥から供給される場合に関して、不純物濃度の変化に伴うキャリアの状態変化及び母体の磁氣的性質や輸送現象の変化を議論した。計算から得られた全系の変化の様子とEuカルコゲナイド系での実験結果との比較がなされる。次いで、Euカルコゲナイドの4f電子を伝導帯に励起した場合に観測される発光特性の解析をとうして、発光の始状態が4fホールに束縛された、大きな格子緩和を伴った磁気ポーラロン状態である事を明らかにする。この研究により、永らく論争のあった吸収の終状態と発光の始状態の問題に関して一応の決着がついたものと考えている。続く2課題では、伝導帯あるいは価電子帯に属するキャリアのエネルギー準位が局在スピンの相互作用により変化する様子を計算した。局在スピン系の熱的揺動の効果をより正確に取り入れる新しい方法や、閃亜鉛型MnTeのバンドギャップの異常な温度変化が実はMn磁化の異常な温度変化に起因している事などが議論される。

第4章では、「固体内結合理論の構築に関する研究」について記してある。この研究は平成6年1月から開

始されたばかりであるが、順調に進展している。この研究では、非経験的手法による遷移金属化合物の結合状態を明らかにする、あるいは電子間相互作用が重要となる物質の結合状態と電子状態を明らかにするために有効な理論の構築を目指している。

未知の物質の電子構造を予測することができれば、新物質の設計に対する示唆を与えることができる。第一原理に基づく電子構造計算は経験的に決められるパラメーターを含まない手法であり広範囲の物質に対して適用でき、物質設計という観点から有用である。

本研究では、計算手法の開発、改良を行ない、第一原理電子構造計算の適用範囲を広げることが目標とした。具体的には、局所密度近似(LDA)を越える手法のうち、自己相互作用補正をZnS, ZnSe, ZnTeに対して適用した。また、並列計算機に適した方法として、実空間差分を用いた計算手法の開発を行った。特に、2次の仮想的な運動方程式と前処理演算子を組み合わせることにより、実用的な逐次近似計算手法を構築した。分子の構造最適化と動力学を行った結果によると、この手法を用いて他の方法と同程度の精度の計算ができることが示された。

合成分野の研究では、テーマをさらに三つに分けて進めた。5章、6章、7章がこの三つのテーマに対応している。

第5章では、「新しい無機イオン交換体のデザイン及合成に関する研究」について記してある。この研究では、非平衡的探索により、新しい無機イオン交換体(ビスマス系化合物)のデザインと合成を行い、得られた化合物の組成、構造、イオン交換能、熱特性などの諸特性を明らかにすることを目標とした。

この目的に沿って、第5章では三つの課題を扱っている。第一の課題では、化学反応を利用する交換反応について研究した。この研究では、酸化ビスマスを用いて溶液中のヨウ化物イオンを除去する方法についての手法を確立した。さらに、この経験を生かして、第二の課題では、新しい無機イオン交換体のデザインと合成、及その反応性についての研究を行った。この研究では、従来型のイオン交換体とは異なる(NO_3)基を交換基とする新しい型の無機陰イオン交換体を合成することに成功し、これが溶液中のハロゲンイオンを除去するのに極めて有効である事を明らかにした。第三の課題では、(NO_3)を交換基とする無機陰イオン交換体はほかにも同様の化合物が多数存在する可能性があるため、課題2の化合物とは異なる組成、構造を持つ新しい化合物の合成を試みたところ成功した。そし

てこの化合物は溶液中の塩化物イオンに対して選択的に作用するイオン除去材である事を明らかにした。

第6章では、「新しい酸化物イオン伝導体のデザイン及合成に関する研究」について記してある。この研究では、相平衡探索により、新しい酸化物イオン伝導体(ビスマス系酸化物)のデザインと合成を行い、得られた化合物の組成、構造、酸化物イオン伝導度、熱特性などの諸特性を明らかにすることを目標とした。

この目標に沿って、具体的には、優れた酸化物イオン伝導体である酸化ビスマスの高温安定相(δ 相)を低温領域まで安定化することにより、低温作動の酸化物イオン伝導体を実用化することを目的として、酸化ビスマスと希土類酸化物の二成分系の相平衡の研究を行った。その結果、希土類酸化物の添加によって δ 相が安定化可能であるという既往の研究はすべて誤りであることが判明した。すなわち、報告された安定化 δ 相は、急冷凍結された高温安定相であり、平衡状態では真の低温安定相が存在することを本研究で確認した。低温安定相の組成と結晶構造は希土類元素に依存するのであるが、六方晶系の層状構造の相、C型希土類酸化物類似の構造をもつ相、螢石型の擬面心立方晶を副格子とする三斜晶系に属する相がそれぞれ、希土類酸化物の組成で概略22.5, 35, 39モル%付近に出現することを明らかにした。

第7章では、「新しい多成分系化合物のデザインと合成」について記してある。この研究では、相平衡探索により、三成分系酸化物のデザインと合成を行い、組成、構造、その他の結晶化学的特性を明らかにすることを目標とした。

三成分系酸化物の構成元素の一つである三価のインジウムイオン In(III) は、酸化物固体内で配位数として4または5, 6, 8を取ることができる柔軟性のあるイオンである。これまでにいろいろな陽イオンとの組み合わせにより多様な複合酸化物が合成されている。これらの化合物のうちの幾つかは興味ある電気的・光学的性質を持つことも既に知られている。

以前の研究で、 $\text{R}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3\text{-M}'\text{O}$ (R: 希土類元素, M: 三価陽イオン元素, M': 二価陽イオン元素)の高温に於ける相平衡状態図を明らかにしている。 In(III) のイオン半径は、希土類元素イオンのそれよりも小さいが、上述のように、取りうる配位数が多いことから $\text{In}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3\text{-M}'\text{O}$ 系に出現する相は $\text{R}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3\text{-M}'\text{O}$ 系に比較してより多種類に及ぶことが容易に予想できる。それゆえ、イオン半径の外挿からは予想し難い結果を得ることが予想される。

以上の考察のもとに、本研究では、 In_2O_3 を含む三成分系酸化物の平衡状態図を決定し、そこに出現する化合物の構造を明らかにすることを目的とした。得られた成果の概要は次のとおりである。

1350℃における In_2O_3 - M_2O_3 - ZnO (M: Fe, Ga, Al, Cr) 系および1350℃における In_2O_3 - TiO_2 - $\text{M}'\text{O}$ (M': Mg, Zn) 系, 1250℃における In_2O_3 - Nb_2O_5 - $\text{M}'\text{O}$ (M': Mg, Zn) 系の相平衡状態図を作成した。そして、得られた相平衡状態図より、これまでに知られていた $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ と $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ には固溶体が存在すること、また、この固溶体が $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ 系にも存在することも明らかにした。さらに、端成分である $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ は、昔から良く知られた二成分系 ZnO - ZnFe_2O_4 において酸化亜鉛の連続的な固溶体ではなく、離散的の組成をもつホモロガス化合物であることを初めて明らかにし、このホモロガス化合物について単結晶構造解析を行い、その構造が $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ 型構造を少し崩したものであることを明らかにした。

同様に、 ZnO - ZnGa_2O_4 系にも離散的の組成をもつホモロガス化合物 $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ が存在することを明らかにした。

これらホモロガス化合物 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ・ $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ の層状の構造が特異的な原子配置をした変調構造をしていることを電子顕微鏡観察によって見出した。

In_2O_3 - TiO_3 - $\text{M}'\text{O}$ (M': Mg, Zn) 系では、パイロクロア構造・擬ブルッカイト構造に類似した構造をもつ $X1 \cdot X2$ 相と名付けた新化合物を発見した。ただし、この構造はまだ明らかでない。

In_2O_3 - Nb_2O_5 - $\text{M}'\text{O}$ (M': Mg, Zn) 系では、ホモロガス化合物 $\text{In}_{(1-x)}(\text{Nb}_{1/3}\text{Zn}_{2/3})\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ が $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ との間に固溶体を形成することがわかった。また InNbO_4 , $\text{M}'\text{Nb}_2\text{O}_6$ にそれぞれ固溶体があることが明らかにした。

以上より、構成イオンを換えることにより、どのような構造をもつ化合物が安定に存在するかを明らかにし、又、ある構造においてどの程度構成イオンを換えることができるかについて明らかにした。

データベース分野の研究ではテーマをさらに二つに分けて進めた。8章、9章がこの二つのテーマに対応している。

第8章では「合成情報の解析・評価による物質設計システムの確立に関する研究」について記してある。

希土類元素酸化物-遷移金属酸化物系には、ガーネット型、ペロブスカイト型、 YFe_2O_4 型等の結晶構造を持つ興味深い物性をもつ化合物が存在する。本研究

では、このらの中から三価の鉄属遷移金属を含む R_2O_3 - M_2O_3 - $\text{M}'\text{O}$ 系 (R: 希土類元素, M: 三価陽イオン元素, M': 二価陽イオン元素) の相平衡状態図・そこに出現する相の熱力学的変数・結晶構造・物性についての体系化することを目的とした。

この目的に沿って、 R_2O_3 (R: La-LuあるいはY・In, M: FeあるいはGa・Al・Cr, M': 二価の陽イオン元素) - M_2O_3 - $\text{M}'\text{O}$ 系の高温に於ける相平衡状態図、そこに出現する化合物の熱力学的変数および結晶構造・物性について体系化を試みた。

得られた成果は、次のとおりである。(1)相平衡状態図およびそこに出現する化合物の熱力学的変数の体系化: 酸素分圧制御下での安定相及びそれらのGibbs自由エネルギー変化・エンタルピー変化・エントロピー変化を体系化した。(2) K_2NiF_4 型および CaFe_2O_4 型、 YbFe_2O_4 型、ガーネット型、ペロブスカイト型結晶構造の組成依存性について体系化を試みた。(3)主として、 YFe_2O_4 型構造をもつ化合物の電気的・磁気的性質について体系化を試みた。

第9章では「結晶構造の解析・評価による物質データの体系化に関する研究」について記してある。

この研究では、原子に固有の性質として、イオン半径と電気陰性度とを選び、これらが物差しとして使用できるように、その精密化をはかることを目的とした。

Ga, In, Znなどを含有する鎖状珪酸塩を例として、結晶構造データの解析・評価をすすめ、Ga, In, Znが結晶場の強さにより、それぞれ複数種の電子状態をとることを明らかにした。Gaは従来はInよりも電気陰性度が低いとされてきたが、ポーリングの尺度で1.8のものと1.9のものが存在し、いずれもがIn(1.7)よりも電気陰性度が高いことを明らかにした。また、InやZnにおいては従来知られているものとは別に、電気陰性度がきわめて低い状態で存在することも明らかにした。また、得られた結果をもとに、Ga化合物やIn化合物の分類や構造地図の作成を試み、新しい尺度の有効性を検討し、物質データの体系化についてひとつの方向性を示した。

1.3 研究構成員

未知物質探索センター 平成2年6月発足
総合研究官

君塚 昇 (平成2年6月～平成6年9月)

小玉博志 (平成6年10月～平成8年3月)

主任研究官

小玉博志 (平成2年6月～平成6年9月)

大橋晴夫 (平成2年6月～平成8年3月)

梅原雅捷 (平成2年6月～平成8年3月)

渡辺昭輝 (平成2年6月～平成8年3月)

毛利尚彦 (平成2年6月～平成3年3月)

研究官

小林一昭 (平成2年6月～平成8年3月)

中村真佐樹 (平成2年6月～平成8年3月)

新井正男 (平成7年1月～平成8年3月)

客員研究官

白鳥紀一 (平成2年6月～平成7年3月)

進藤 勇 (平成2年6月～平成7年3月)

大阪俊明 (平成5年4月～平成8年3月)

金田保則 (平成7年4月～平成8年3月)

嶋田志郎 (平成7年4月～平成8年3月)

1.4 化学結合・反応予測研究会

平成3年11月

議題 YFe₂O₄ 及其の関連化合物の結晶構造及磁気構造に関する研究

外部出席者

中川康昭 (東北大), 田中道義 (東北大), 船橋 達 (原研), 田中 翠 (お茶大), 飯田潤二 (お茶大), 秋光 純 (青学大), 津田惟雄 (理科大), 毛利信男 (東大), 澤 博 (東大)

平成4年10月

議題 YFe₂O₄ 及其の関連化合物の磁性, スピン構造及試料合成について

外部出席者

中川康昭 (東北大), 船橋 達 (原研), 田中 翠 (お茶大), 外館良衛 (お茶大), 秋光 純 (青学大), 松本武彦 (金材研), 古林孝夫 (金材研), 今 桂一郎 (早大), 池田 直 (早大)

平成5年11月

議題 ErFe₂O₄ 及其の関連化合物の磁性及結晶構造

外部出席者

中川康昭 (東北大), 船橋 達 (原研), 片野 進 (原研), 田中 翠 (お茶大), 外館良衛 (お茶大), 和光 純 (青学大), 今 桂一郎 (早大), 池田 直 (早大), 津田惟雄 (理科大), 毛利信男 (東大)

平成6年9月

議題 YFe₂O₄ 及其の関連化合物の磁性及結晶構造

外部出席者

中川康昭 (東北大), 船橋 達 (原研), 片野 進 (原研), 鈴木純市 (原研), 田中 翠 (お茶大), 外館良衛 (お茶大), 和光 純 (青学大), 今桂一郎 (早大), 池田 直 (早大), 津田惟雄 (理科大), 毛利信男 (東大), 松本武彦 (金材研), 片野 進 (原研)

平成7年3月

議題 陰イオン過剰な蛍石関連相の欠陥構造について

外部出席者

U. Costantino (イタリア, ペルージャ大学),
B. Frit (フランス, リモージュ大)

平成7年11月

議題 最近の研究について

平成8年3月

議題 ビスマス複酸化物, 酸化物イオン伝導体の結晶構造と電気的特性

外部出席者

J. C. Boivin (フランス, リール大)

1.5 執筆分担

本報告はグループ員の分担執筆により作成した。担当区分は次の通りである。

1. 小 玉
2. 小 林
3. 梅 原
4. 新 井
5. 小 玉
6. 渡 辺
7. 君 塚, 毛 利, 中 村
8. 君 塚, 毛 利, 中 村
9. 大 橋
10. 小 玉
11. 小 玉

2. 電子状態の研究による物質の構造予測に関する研究

2.1 はじめに

ここ10年から20年にかけて第一原理電子状態計算（もっと簡単にバンド計算とも言う）の発展は目覚ましいものがある。特に1985年カーとパリネロ¹⁾が画期的な電子状態計算法を提唱し、これを境に従来では考えられないような大規模な系を計算できるようになった。

これから取り扱う第一原理計算の第一原理の意味は、何ら実験事実には依らないということである。

更に、ここ数年計算アルゴリズムの進歩や方法論、計算機資源の進歩、特に高（超）並列計算機の現実的な利用が可能になりつつあり、より大規模でより現実に即した第一原理電子状態計算が行われようとしている。

当センター内で自分は、理論的な未知（新）物質の探索を最終目的として、第一原理電子状態計算を用いた理論研究を行い、いくつかの系に応用を試みている。

2.2 計算方法

2.2.1 第一原理分子動力学法

第一原理電子状態計算は密度汎関数法^{2, 3)}（具体的には電荷密度による変分計算によって系の電子状態の基底状態を求める）をもとに局所密度近似^{4, 5)}を用いて計算される。計算で用いるポテンシャルはノルム保存型の擬ポテンシャルを用いている。擬ポテンシャルは原子の内殻電子は、原子核に強く束縛され、通常物性には影響を与えない場合がほとんどであることから、これを無視し価電子のみから構成されるポテンシャルのことである。この擬ポテンシャルの使用により、波動関数の変化が緩やかとなり、これを記述する基底関数に平面波を用いることが可能となる。基底関数を平面波にすると、原子間に働く力⁶⁾や、ユニットセルの面に働く圧力（ストレス）の表式⁷⁾を比較的簡単に求めることができる。更に、価電子のみなので、系の全エネルギーについて、all-electron型の電子状態計算より精度を要求されない。

カー・パリネロ法は電子状態計算に関して画期的な高速手法を用いた、これにより数十から数百個程度であるが、構造最適化と電子状態計算を同時に進めるこ

とが可能となった。それ以前ではせいぜい数個程度の系しか構造最適化を含めた電子状態計算は行えなかった。

第一原理分子動力学法は広い意味でのカー・パリネロの方法に属し、系の安定構造を構造最適化手法（普通は古典的分子動力学法）で求め、かつその電子状態を同時に求めることができる。この方法は系内の原子位置を原子間に働く力をもとに更新していくが、そのために生じるポテンシャルのelectronicな部分の変化をその都度更新している。一方古典的な分子動力学法では、通常最初に決められた原子間ポテンシャルは更新されることはなく、構造最適化の過程で、実際にはポテンシャルが変わってしまう効果を考慮できない。そのため第一原理分子動力学計算の方が構造最適化に関してより高い精度の計算が可能である。

ただし、いちいち電子状態計算を行うため、これによる計算時間のコストは膨大なものとなる。普通第一原理分子動力学計算では分子動力学計算の部分は、全体の計算時間の1%以下しか消費しない。従って、扱える原子数が古典的な分子動力学法と比べて非常に少なくなる。大体、最も速いスーパーコンピュータをもってしても最大1千原子程度しか扱えない。更に1千個の規模で計算できる原子の種類も限られ、シリコンやAlなどしか対応しない。それら以外の原子が計算できない理由は後述する。

具体的なカー・パリネロ法における電子状態計算は、対角化の手法を用いないで系の固有エネルギー（電子状態エネルギー）と固有ベクトル（波動関数に相当）を求める。従来の電子状態計算には対角化が伴い、これが計算時間とメモリーを大量に消費した。自分が用いている手法はカー・パリネロによるオリジナルなものではなく、ラグランジアンを出発点とする電子状態に対する運動方程式を解く過程で、これをより簡単な時間に対する一次微分方程式とし、これを解析的に解くことにより、電子状態の更新に関する計算の一層の高速化を計っている⁷⁾。これに対し、一般的に高速化できるとされる前処理は、試してみたが電子状態計算における収束を速める効果はほとんどなかったので使用していない。

2.2.2 擬ポテンシャル

カー・パリネロ法（第一原理分子動力学法）においては普通ノルム保存型擬ポテンシャル^{9, 10)}（最近是非ノルム保存型の方法¹¹⁾もある。）を使用し、基底関数に平面波を使う。（当然それ以外の手段による第一原理分子動力学計算¹²⁾も存在する。）

擬ポテンシャルは既に述べたように原子の内殻電子からの寄与を完全に無視し、価電子のみからなるポテンシャルのことである。初期のものは実験事実合うように作られた経験的なものであった^{13, 14)}。この場合実験に合わせるので、計算によって得られる電荷密度は、all-electron計算や実験結果と全く一致しない。1979年 Hamman, Schluter, Chiang⁹⁾によって非経験的なノルム保存擬ポテンシャルが提案された。これはある設定した切断半径内のノルムつまり電荷密度がall-electron計算の結果と一致するように、非経験的（第一原理）に作られたものである。これ以外にも、原子の価電子のエネルギー準位が原子のものと擬ポテンシャルのものが一致する、切断半径より外側の実波動関数と擬波動関数が一致する、切断半径上での実波動関数と擬波動関数の対数微分とそのエネルギー微分がそれぞれ一致する、などの条件が満たされる。特に最後の条件からエネルギーの一次微分までの一致が得られ、これにより擬ポテンシャルをいろいろな状況下、つまり固体や表面、界面、クラスター等異なった環境下に置いて、十分に正しい結果を返すことができる（これをtransferabilityと言う）。

擬ポテンシャルを使用することにより、基底関数に平面波を採ることができ、このことは電子状態計算においていろいろ都合の良いことがある。まず計算が比較的簡単になり、容易にユニットセル内の原子に働く力や、ユニットセルの面に働く圧力を計算することができる。ただし、高速化のためにKleinman-Bylanderによる分離形の近似（KB近似）¹⁵⁾を用いるために、しばしば電子状態計算で、ゴーストバンドを生じる。この非物理的なバンドの出現によって計算結果は正しくないものを与えてしまう。このKB近似は擬ポテンシャルによる第一原理電子状態計算法における最大の弱点であると言える。ゴーストバンドを完全に排除するような擬ポテンシャル構築法はいまだ発明されておらず、多大な試行錯誤と擬ポテンシャル計算に関する知識¹⁶⁾が要求される。

2.3 計算結果

2.3.1 シリコン表面にアルカリ金属が吸着した系の研究

これは博士課程における研究の継続である。シリコン表面はデバイス問題と深く関わり、以前から精力的な研究が実験、理論両面からなされている。

Si(001)表面上にアルカリ金属が吸着した場合、その吸着量、安定吸着位置に関してはLevineがモデルを提唱しており¹⁷⁾、それを指示する実験結果もあった^{18, 19)}。このモデルはSi(001) - 2 × 1表面にアルカリ原子が表面再構成で作られるダイマーに1個の割合で吸着（飽和吸着）しているとするものである。これに対し東北大学の河野先生のグループではARUPSの実験から、Si(001) - 2 × 1表面に吸着するKの飽和吸着量はダイマー1つに対して2個であるという結果を得た²⁰⁾。実験的にはLevineモデルを指示し、飽和吸着量は概ね0.5（これはダイマー当たり1個を意味する）とするものと^{18, 19)}、飽和吸着量は1.0であるとするもの^{21, 22)}とがあり決着はついていなかった。

そこで、系の構造最適化（つまり局所的ではあるが安定構造を求めること）が可能なら、第一原理分子動力学法を用いてSi(001) - 2 × 1表面のダイマー構造にアルカリ金属（Li, Na, K）を吸着した系の安定構造（飽和吸着量）とその電子状態を求めた²³⁾。計算の結果アルカリ原子の飽和吸着量はNa, Kの場合は1.0であることがわかった。（Liの吸着の仕方はNa, Kと異なり飽和吸着量は1.0以上であり、吸着量が増えるとシリサイド構造を形成することが実験的にわかっている。我々の計算でもその兆候を示す結果を得ているが実際にシリサイド化が起こるところまでは達していない²⁴⁾。）

更に、安定構造における電子状態を求め、飽和吸着における電子状態は半導体的で、これは先のARUPSの実験結果と一致する。吸着量が0.5の場合では電子状態は金属的になる。

2.3.2 シリカの圧力誘起構造相転移の計算

シリカ(SiO₂)は地球のマントルを構成する主成分の一つであり、SiO₂とMgOでマントルの99%を占める。マントルは深くなるに従って圧力は増していく。そして圧力に応じてシリカは構造を変化（相転移）させる。また高圧領域ではシリカが単独で存在しうののか、それともMgSiO₃のようなシリケート構造になっているのかも地球科学的に興味があるところである。また低部マントル（地上から500, 600Kmの深さ）付

近ではしばしば地震（深発地震）が起こるが、その原因も圧力によるマントルを形成する物質の構造相転移による大規模な体積変動が原因とみられている。

そこで、これまでユニットセル内の原子間に働く力しか計算できなかった第一原理分子動力学法のプログラムにユニットセルの面に働く力であるストレス（圧力）の計算⁷⁾ができるように改良を施し、シリカの系に応用してみた²⁵⁾。

シリカの高圧構造としてはステイショバイト（正方晶）が代表的なものの1つで、物性研の土田、八木の高圧実験²⁶⁾によると80GPa付近でステイショバイト構造は、斜方晶であるCaCl₂構造へ2次の相転移することが観測された。

この時、我々の計算ではストレスの計算のみ可能で、ユニットセルの形を最適化することはできなかった（その後可能になる）。そこで、いくつかの体積におけるステイショバイト構造とそれを僅かに斜方晶に歪ませた構造のストレスと全エネルギーを計算し、それから正方晶から斜方晶への相転移する圧力を求めた。計算の結果、転移圧は45GPaと出た。これは先の土田、八木の実験結果と異なるが、最近のラマン分光を使った実験²⁷⁾、FLAPW法による第一原理電子状態計算の結果²⁸⁾とは一致する。

更に、より安定な構造の探索を行い、候補としては α PbO₂構造を考えた。そして0GPa近傍から200GPa辺りまでの領域でのCaCl₂構造と α PbO₂構造の全エネルギー計算を行い、構造間の安定性について調べた。結果としては、2構造とも圧力が上がるほどそのエネルギー差は縮まり、100GPaを越える領域で2構造間のエネルギー差はほとんど無くなってしまふ。これから大体100GPa以上の領域では、2構造は共存して存在する可能性があり、MDによる理論計算からも同様の示唆がある²⁹⁾。

2.3.3 ダイヤモンド表面に水素が吸着した系の計算

ダイヤモンドは実在の物質の中で最も強く、熱伝導に優れ、腐食されにくく、放射線にも強い、特に最近これらの性質が注目され、シリコンに代わるデバイス材料として脚光を浴びている。

1982年無機材研でダイヤモンドの化学気相成長法によるダイヤモンド薄膜合成が実用化^{30, 31)}されたことによって、ダイヤモンド表面研究は飛躍的に進歩した。

ダイヤモンド表面における問題として表面電気伝導がある。ダイヤモンドに水素を吸着させた表面は導電

性があることが、実験によって観測されている³²⁾。問題はその起源であるが、ダイヤモンドの成長機構等表面に関する問題はまだ未解決な部分が多く、この問題に関しても未解決である。特にこれまで理論面からの研究は、シリコン表面研究ほど多くなかったが、最近のソフト、ハード両面の進歩により精力的に研究が行われつつある。

我々も第一原理分子動力学法を使って、C(001)-2×1表面に水素が吸着した系の安定構造とその電子状態を求めた。炭素はシリコンと比べて、ポテンシャルが深く、その分、波動関数を記述するための基底関数（平面波）の数が大量に必要となる。従って、前述のシリコン表面と同程度の精度を求める場合、シリコンと比べて数倍以上の計算量を必要とし、計算の遂行は非常に困難なものとなる。

扱った系はC(001)-2×1の清浄表面、対称ダイマー構造、ダイマーに水素が1個吸着した系（シリコン表面での0.5に相当）、ダイマーに水素が2個吸着した系（モノハイドライド構造）の4つの場合である。

実験によると電気伝導を示すのは水素が吸着した表面であることがわかっている。我々の計算によると水素が吸着した場合その表面電子状態は、吸着量が0.5の場合電子状態は金属的であるが、モノハイドライドの場合表面電子状態は半導体的になる。この場合、吸着量が0.5の構造は非常に不安定で、現実には存在しないと思われる。ダイマー構造における2つの炭素原子は各1つずつのダングリングボンドをもっており、吸着量0.5ではダングリングボンドが1つ残ってしまう。ダングリングボンドは系を非常に不安定にさせ、例え一時的にこのような状況が存在したとしても、このダングリングボンドは水素原子との結合によって直ちに解消してしまうと考えられる。

これに対して、モノハイドライド構造は安定性に関しては申し分ないが、その表面電子状態は実験事実である電気伝導性を示さない。モノハイドライド構造における表面電子状態が半導体的になる原因は次のように説明できる。ダイヤモンド表面のダイマーには π 結合からくる結合性、反結合性の軌道が存在し、清浄表面では反結合性の軌道は空になっている。吸着量0.5ではこの反結合性軌道の半分が埋まり（一軌道にup, down計2個の電子が収容される）、表面電子状態は金属的になる。モノハイドライドでは2個の水素原子から2個の電子が供給されるので、反結合性軌道は完全に埋まり、上のバンドとギャップを作って半導体的な表面電子状態を形成する。

以上に挙げた構造の他にダイハイドライド構造というものもある。これはダイマー1個当たり4つの水素原子が吸着した構造であり、この構造では反結合性軌道の更に上の軌道に電子が供給され、表面電子状態が金属的になる可能性があるが、我々の計算ではこのダイハイドライド構造も安定ではなく、むしろモノハイドライド構造と水素分子という状態でいた方がより安定である。これは他の計算でも同様な結果が出ている³³⁾。

理想的なモノハイドライド表面が形成されていれば、表面電子状態は半導体的であることはほぼ間違いないと考えられる。一方実験による電気伝導性も揺るぎない事実である。この矛盾に答えることはそう簡単ではない。可能性としては、水素吸着表面が完全なモノハイドライドではなく、欠陥や不純物を含んでいることが考えられる。これらの存在は半導体的な表面電子状態を金属的なものにする可能性がある。しかしながら、このような構造を理論計算で実現するためには非常に大規模な系を考える必要があり、現実問題として計算は極めて困難なものとなる。この他に吸着量1.5の構造の存在を示唆する理論計算³⁴⁾がある。この構造の場合も表面電子状態は金属的になる。

ただし、実験ではダイヤモンドの水素吸着表面構造を精密に観測することが困難であり、はっきりした構造に対する実験上のコンセンサスは得られていない。

従って、この問題に対する理論計算からのアプローチは、今後の課題という形で残されている。

2.3.4 BCN系化合物の計算

この話題に関しては、BCNグループの解散報告書に詳しい内容を書く予定なので、そちらを参照してほしい。

2.3.5 ノルム保存擬ポテンシャルデータベース (NCPS95) の構築

これまで2.3.1から2.3.4まで、様々な物質からなる系についての第一原理分子動力学計算結果について説明を行ってきた。いずれの計算でも共通することとして、擬ポテンシャルを使用していることである。擬ポテンシャルの詳細は既に、擬ポテンシャルの説明の節で説明した通りであるが、擬ポテンシャルの使用に関する問題は第一周期元素 (B, C, N, O など) や遷移金属などの深いポテンシャルを持つ系では計算量が非常に多くなることと、KB分離によるゴーストバンドの問題がある。このためこれまで我々の計算では非局

所ポテンシャルがsとpだけで済む第一周期の元素 (B, C, N, O) に対しては計算を行った経験があるが、遷移金属や貴金属に関しての第一原理電子状態計算は行ったことがなかった。

原因は、深い3d, 4dポテンシャルによる計算量の増加よりは、むしろゴーストバンドの問題の方が深刻で、ゴーストを生じないようにポテンシャルを作ることが当初困難であったためである。また計算プログラムそのものも非局所dポテンシャルを計算できるようにはなっていなかった。無機材研入所当時から非局所dポテンシャルに対応することと、遷移金属、貴金属の擬ポテンシャルによる第一原理電子状態計算を実現するためのプログラムの改良を行い、1995年頃からそれが可能となり始めた。

この段階で、いくつかの遷移金属の第一原理電子状態計算を行い、1995年の秋の日本物理学会で遷移金属の計算についての発表を行った。この時、既に作ってあったNa, Al, Si, Kや第一周期のLi, B, C, N, Oに加えて、In, Sn, Sbや遷移金属のNb, Mo, Y, 貴金属のCu, Agの擬ポテンシャルを用意し、それら遷移金属、貴金属の第一原理電子状態計算からいくつかの結果 (平衡格子定数, 体積弾性率, バンド構造等) を得ていた。

この結果を踏まえて、ノルム保存型擬ポテンシャルデータベースの構築を思い立った³⁵⁾。つまり、ゴーストを生じないように擬ポテンシャルを作るためには、今のところ判定条件¹⁶⁾を参考にして、試行錯誤による以外に方法はなく。そのためには擬ポテンシャル作成やそれを使った第一原理電子状態計算に関して深い知識と経験が必要である。従って、誰でも簡単に扱えるようなものではなく、この分野での新規参入を阻む一つの障壁となっている。この問題を解決するためには、何ら試行錯誤なしにゴーストバンドを生じない擬ポテンシャル作成方法を見いだすことが根本的な解決策であるが、Gonze等による論文¹⁶⁾にもあるように、これは至難と言えるほど困難なことであり、短期的な実現は非常に難しい。むしろデータベースとしてゴーストバンドを生じず、少なくともバルクのバンド構造、格子定数、体積弾性率が他の理論計算値や実験値と十分な精度で一致する擬ポテンシャルを用意し、これを広く一般に公開することを考えることの方が、短期的には現実的な選択であると判断できる。

そこで我々は擬ポテンシャルデータベース Norm-Conserving Pseudopotential 1995 (NCPS95) の構築を計画した。今のところ水素 (H) からヨウ素 (I) までの

希ガスを除く49の元素についてのノルム保存型擬ポテンシャルを用意し、1996年中に公開することを目標としている。既に、H, Li, Be, B, C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pb, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Iについての擬ポテンシャルを用意している。これらのほとんどについて、バルクとしてのバンド構造、平衡格子定数、体積弾性率、実および擬波動関数の対数微分、エネルギーカットオフに関しての全エネルギー収束等を調べてある。これらの数値結果に関しては、参考文献^{36, 37, 38)}と表2.1を参照して欲しい。

残りのF, Cl, Brに関しては現在テスト中であるが、当初作成が難しいと思われた遷移金属の擬ポテンシャルより、アルカリ (K, Rb) やアルカリ土類 (Ca, Sr), ハロゲン元素 (Iを除く)の方が、作成がずっと困難であることがわかった。その原因は遷移金属、貴金属に関しては、他の理論計算や実験結果が多く、またバルクの結晶構造がBCC, FCC, HCPと非常に簡単に計算し易いものであったが、ハロゲンではあまり単独での理論計算が少ない。これはハロゲンが一般的に(重いIなどを除くと)気体(臭素は常温で液体)で、BCC, FCCのような結晶構造がないためである。NaF, NaClのようなイオン結晶構造として計算することはでき、それについて計算を行っているがゴーストバンドの問題が回避できず、テストは行き詰まっている。

ここで、擬ポテンシャルの具体的な作成方法とゴーストバンドの回避方法について説明を行う。基本的にはBHSの方法¹⁰⁾に則った方法で作成される。擬ポテンシャルの内、Li, Na, Mg, Al, Si, S, PはBHSの方法で作成されている。これら以外は全て、TM^{39, 40)}による最適化擬ポテンシャルを用いている。最適化擬ポテンシャルは基本的にはBHSと同じノルム保存型の擬ポテンシャルであるが、必要な平面波基底関数を可能な限り少なくするために、逆格子空間での運動エネルギー項の高エネルギー部分の寄与を可能な限り減らすようにした(最適化)ものである。これによりBHSの場合よりずっと少ないエネルギーカットオフで全エネルギーが収束する。(Liなど一部にはTM型のものも用意してある。)

遷移金属と貴金属、それにBe, S, K, Ca, Rb, Sr, Ga, Ge, As, Se, Te, Iはs, p, dを非局所ポテンシャルとしている。これら以外はs, pのみが非局所と

なっている。局所ポテンシャルの選び方は基本的に任意であり、どのようなものを用いてもよいのだが、この局所ポテンシャル部分の選び方によってゴーストバンドが出るかどうか左右される。現在の主流はs, p, dポテンシャルのいずれかを局所ポテンシャルとし(fポテンシャルを局所ポテンシャルとする場合もある。), ゴーストバンドの生じないものを選ぶというものである。この方法は選択の幅が狭く、s, p, d全ての場合でゴーストが生じてしまう場合がある。このような時には、切断半径を変えて再度ポテンシャルを作ることとなる。これに対してBHSはfポテンシャルを局所ポテンシャル(論文中では $V_{core}(r)$ と表現)とし、これを誤差関数でフィッティングし、パラメータ化して表に示している。この方法では先に述べたように、fポテンシャルを表現するパラメータは任意でよく、ゴーストバンドが生じないようにパラメータを自由に設定することができる。しかし逆に自由度が大きいため、どのようなパラメータが良いのかを探し出すことが困難なように思われる。

我々はs, pのみを非局所ポテンシャルとする場合は、dポテンシャルを局所ポテンシャルとしているが、s, p, dを非局所ポテンシャルとする場合はBHSと同じくfポテンシャルに当たる $V_{core}(r)$ を局所ポテンシャルとしている。この場合 $V_{core}(r)$ の表すパラメータの探索は、先に述べたほど難しくなく、ほとんどの場合パラメータは1.75, 0.75, 0.5か1.0, 0.5, 0.5のいずれかであった(一部例外あり)。これらのパラメータにおいてゴーストバンドは生じない。

ポテンシャル作成における切断半径は、バルク構造(BCC, FCC等)における既知の平衡格子定数を基準にして求めている。これら結晶構造における最近接原子間距離の半分より10%程度短めにとる。この取り方は原子の種類や計算すべき状況によって若干ことなる。例えば、ゴーストバンドが先の局所ポテンシャル用のパラメータだけでは回避できない場合、高圧状況下の様に原子間距離が短い状況の計算が必要な場合などである。従ってこの選び方にも任意性がある。一部の擬ポテンシャルには浅い内殻の軌道からの効果を考慮してある(部分内殻補正⁴¹⁾)。これにより、通常擬ポテンシャル計算では実験値より過小評価されるアルカリ金属の平衡格子定数が改善される。表中のpccの表示がこの部分内殻補正を施していることを意味している。また、本計算ではスピン偏極を考慮した計算(LSDA⁵⁾)が可能で、Fe, Co, Niの強磁性状態の計算も行っている。このとき部分内殻補正を考慮す

ることによって磁気モーメントが部分内殻補正を行わない場合に過大評価されることが改善される。これらの結果についても表中に示してある。

この擬ポテンシャルデータベースにおける問題点としては、実際の運用にどこまで耐えられるかである。作成した擬ポテンシャルをいろいろな環境下（表面、界面、クラスター、超高压下、欠陥、不純物等）に置いて第一原理電子状態計算を行った場合、正しい結果を与え続けるかどうかの目安がTransferabilityである。これまでの計算と対数微分等のテストからB, C, N, O, Ai, Siなどは十分transferabilityがあると考えられるが、それら以外についてはバルク構造に対しての保証しかない。特に、ゴーストバンドが無いとしたポテンシャルでも実際はゴーストバンドはフェルミ面よりずっと上に存在する可能性がある。現実問題として、フェルミ面より1 Ry以上、上にゴーストバンドが存在しても、計算結果に影響を与えることはまず無いと言える。

尚、このような擬ポテンシャルデータベースは既に海外ではいくつか存在する。例えばBHSの論文¹⁰⁾では水素からプルトニウムまでのポテンシャルパラメーターの表が掲載されている。またケンブリッジのHeineのグループではCASTEP（第一原理分子動力学法のプログラム）⁴²⁾が公開されており、それに擬ポテンシャルのパラメーターの表が付随している。またGonze等の論文¹⁶⁾にも擬ポテンシャルデータベースの記述がある。またTroullierも最適化擬ポテンシャルデータベースの構築を計画中とのことである⁴³⁾。

2.4 まとめ

以上、Si(001)表面に吸着したアルカリ金属系、高压力下でのシリカ、水素が吸着したC(001)表面系、BCN系などの表面系、バルク系の第一原理電子状態計算とその構造の最適化を行った。更に、より広範な物質を扱えるようにするため、遷移金属、貴金属の計算が可能な様に非局所dポテンシャルを扱えるようにプログラムを改良し、ノルム保存型擬ポテンシャル(NCPS95)の作成を試みた。特にこの擬ポテンシャルデータベースは水素からヨウ素までの希ガスを除く49個の元素について用意する予定で、もしこれが完成すれば力と圧力の計算が可能な第一原理分子動力学手法を使って、これらの元素から成る任意の組み合わせの、多様な結晶構造を持った物質の第一原理電子状態計算と構造の最適化（定圧条件での計算も可能）を行うことができる。当然扱える規模は人的資源、計算

機資源による。もしできうる限りの最高の条件が叶えば1000原子程度の系を扱うことも可能である。

そして最終的な目標は未知物質の探索であり、これは社会に有用な新物質を設計することであり、これを第一原理電子状態計算を用いて何ら実験的手段を用いず遂行することである。（実際の設計においては実験との綿密な連携が不可欠である。）現状では今後5年、10年程度で、完全な意味での自在な物質設計を行うことは不可能と言えるが、対象を限定して、慎重な計算を行えば、限定的な意味で物質設計は可能である。

最後に付録として計算した各元素（全てではない）のバンド構造を掲載しておく。（計算条件は表2.1及び参考文献36, 37, 38参照）

謝 辞

TM型擬ポテンシャル作成プログラムは東大物性研の森川良忠氏（現融合研）が作成したものである。原子の電子状態を計算するプログラムは新潟大の長谷川彰先生が作成したものである。

計算は無機材研の計算機システムDEC2100及び東大物性研のVPP500を使用して行われた。

参考文献

- 1) R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., 55, 2741 (1985)
- 2) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., 136, B864 (1964)
- 3) W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., 140, A1133 (1965)
- 4) E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934)
- 5) J. F. Janak, L. Moruzzi and A. R. Williams, Phys. Rev. B12, 1257 (1975)
- 6) H. Hellman, Einführung in die Quanten Theorie, (Deuticke, Leipzig), 1937
; R. P. Feynman, Phys. Rev., 56, 340 (1939)
; J. C. Slater, J. Chem. Phys., 57, 2389 (1972)
- 7) O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. B32, 3792 (1985)
- 8) A. R. Williams and J. Soler, Bull. Am. Phys. Soc., 32, 562 (1987)
- 9) D. R. Hamann, M. Schluter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett., 43, 1494 (1979)
- 10) G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schluter, Phys. Rev. B26, 4199 (1982)
- 11) D. Vanderbilt, Phys. Rev. B41, 7892 (1990)

- 12) J. M. Soler and A. R. Williams, Phys. Rev. B40, 1560 (1989)
; J. M. Soler and A. R. Williams, Phys. Rev. B42, 9728 (1990)
- 13) B. J. Austin, V. Heine and L. J. Sham, Phys. Rev., 127, 276 (1962)
- 14) V. Heine, Solid State Physics, Volume 24, New York, Academic Press, 1970
- 15) L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett., 48, 1425 (1982)
- 16) X. Gonze, R. Stumpf and M. Scheffler, Phys. Rev. 44, 8503 (1991)
- 17) J. D. Levine, Surf. Sci., 34, 90 (1973)
- 18) G. S. Glander and M. B. Webb, Surf. Sci., 222, 64 (1989)
- 19) P. Soukiassian and J. A. Kubby, in proceedings of The Structure of Surfaces III, edited by S. Y. Tong, M. A. Van Hove, K. Takayanagi and X. D. Xie (Springer, Berlin), 584 (1991)
; J. A. Kubby, W. J. Greene and P. Soukiassian, J. Vac. Sci. Technol., B9, 739 (1991)
- 20) Y. Enta, T. Kinoshita, S. Suzuki and S. Kono, Phys. Rev. B36, 9801 (1987)
- 21) T. Abukawa and S. Kono, Phys. Rev. B37, 9097 (1988)
- 22) S. Tanaka, N. Takagi, N. Minami and M. Nishijima, Phys. Rev. B42, 1868 (1990)
- 23) K. Kobayashi, Y. Morikawa, K. Terakura and S. Blugel, Phys. Rev. B45, 3469 (1992)
- 24) Y. Morikawa, K. Kobayashi and K. Terakura, Surface Science 283, 377 (1993)
- 25) K. Kobayashi, K. Kokko, K. Terakura and Y. Matsui, in proceedings of Computer Aided Innovation of New Materials II, 1993 Elsevier Science Publishers B.V.
- 26) Y. Tsuchida and T. Yagi, Nature, 340, 217 (1989)
- 27) K. J. Kingma, R. E. Cohen, R. J. Hemley and Ho K. Mao, Nature, 374, 243 (1995)
- 28) R. E. Cohen, in High Pressure Research: Applications to Earth and Planetary Sciences, edited by Y. Syono and M. H. Manghnani, 425 (1992)
- 29) J. S. Tse, D. D. Klug and Y. L. Page, Phys. Rev. Lett., 69, 3647 (1992)
; J. S. Tse and D. D. Klug, Phys. Rev. B51, 16392 (1995)
- 30) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, J. Mater. Sci., 17, 3106 (1982)
- 31) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, Jpn. J. Appl. Phys., 21, L183 (1982)
- 32) M. I. Landstrass and K. V. Ravi, Appl. Phys. Lett., 55, 1391 (1989)
- 33) T. Ogitsu, T. Miyazaki, M. Fujita and M. Okazaki, in proceedings of Advanced in New Diamond Science and Technology, MYU, Tokyo 473 (1994)
- 34) J. Furthmuller, J. Hafner and G. Kress, Phys. Rev. B53, 7334 (1995)
- 35) S. Tsuneyuki, private communication
- 36) K. Kobayashi, 無機材研ニュース, No. 155, 1996
- 37) K. Kobayashi, in proceedings of International Workshop on Computer Modeling and Simulation for Materials Design, 1996
- 38) 小林一昭, 計算工学会論文集 Vol. 1 (1996年5月)
- 39) A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B41, 1227 (1990)
- 40) N. Troullier and J. L. Martins, Solid State Commun., 74, 13 (1990)
; and Phys. Rev. B43, 1993 (1991)
- 41) S. G. Louie, S. Froyen and M. L. Cohen, Phys. Rev. B26, 1738 (1982)
- 42) M. P. Teter, M. C. Payne and D. C. Allan, Phys. Rev. B40, 12255 (1989)
- 43) N. Troullier, Bill. Am. Phys. Soc., 41, 264 (1996)

表2.1 各原子のバルク構造に関する計算結果（格子定数と体積弾性率）。他の理論計算と実験結果の参考文献は以下に示す。pccは部分内殻補正を示し、元素記号名に付いている括弧内に、計算した結晶構造とエネルギーカットオフを示してある。強磁性のFe, Co, Niの場合は磁気モーメントも表記してある。また他の理論計算、実験の欄内の括弧内の数値（%）は、本計算との結果のずれを表している。Yの欄で、 $E_f - 7$ eVと表示されているのはフェルミ面上7 eVのところにゴーストバンドが出現する場合である。またGaにおいて3dと書いてあるのは3dを価電子として取り扱った場合である。

表中MJWはRef[7]参照、実験値は特に示さないものはキッテル（Ref[8]参照）によるものである。

Ref[1] Calculated by Dr. S. Takizawa in Hokkaido univ (private communication)

Ref[2] M. Bernasconi, G. L. Chiarotti and E. Tosatti, Phys. Rev. B52, 9988 (1995)

Ref[3] C. Y. Yeh, W. Lu, S. Froyen and A. Zunger, Phys. Rev. B46, 10086 (1992)

Ref[4] N. Kh. Abrikosov, V. B. Bankina, L. V. Poretskaya, L. E. Shelimova and E. V. Skudnova, Semiconductor II-VI, IV-VI, and V-VI Compounds (Plenum, New York 1969), p. 2

Ref[5] に関しては本文の参考文献7)を参照して欲しい。

Ref[6] J. Donohue, The Structure of the Elements (Wiley, New York, 1974), C. W. Garland and K. C. Park, J. Appl. Phys. 33, 759 (1962)

Ref[7] V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, (Pergamon, New York 1978)

Ref[8] C. キッテル「固体物理学入門」

| | present work | MJW | Exp |
|---------------------|------------------|------------------------|------------------------|
| Ti(bcc) | 3.254 1.183 | | 3.327 (2.2%) |
| Ti(bcc) | 3.228 1.152 | (pcc) | 3.327 (3.0%) |
| Ti(fcc) | 4.064 | 4.00 (1.6%) 1.16 | |
| V(bcc) | 2.999 1.833 | 2.932 (2.3%) 1.64 | 3.03 (1.0%) 1.619 |
| Cr(bcc) | 2.81 2.931 | 2.805 (0.2%) 2.70 | 2.88 (2.4%) 1.901 |
| Cu(fcc 81Ry) | 3.622 1.62 | 3.577 (1.3%) 1.55 | 3.61 (0.3%) 1.37 |
| Cu(fcc 144Ry) | 3.64 1.43 | 3.577 (1.8%) 1.55 | 3.61 (0.8%) 1.37 |
| Zr(fcc) | 4.448 0.954 | 4.403 (1.0%) 0.94 | |
| Nb(bcc) | 3.266 1.81 | 3.281 (0.5%) 1.68 | 3.3 (0.1%) 1.702 |
| Mo(bcc) | 3.144 2.78 | 3.117 (0.9%) 2.51 | 3.15 (0.2%) 2.725 |
| Zn(fcc) | 3.921 0.76 | 3.837 (2.2%) 0.82 | |
| Zn(hcp) | (2.66, 4.95) | | (within 1%) |
| Cd(fcc 81Ry) | 4.519 0.506 | 4.445 (1.7%) 0.461 | |
| Cd(fcc 144Ry) | 4.507 | 4.445 (1.4%) 0.461 | |
| Cd(hcp 81Ry) | (3.032, 5.718) | | (within 1.75%) |
| Pd(fcc) | 3.99 1.7 | 3.93 (1.6%) 1.7 | 3.89 (2.6%) 1.808 |
| Ag(fcc) | 4.157 1.04 | 4.122 (0.8%) 1.02 | 4.09 (1.6%) 1.007 |
| Sc(fcc) | 4.499 0.52 | 4.493 (0.1%) 0.57 | |
| Y(fcc) | 4.896 0.44 | 4.884 (0.2%) 0.33 | |
| Y(fcc) | 4.880 0.46 | 4.884 (0.1%) 0.33 | ($E_f - 7$ eV ghost) |
| Tc(fcc) | 3.884 3.26 | 3.852 (0.8%) 2.93 | |
| Fe(bcc) | 2.759 3.14 | 2.725 (1.2%) 3.06 | 2.87 (3.9%) 1.68 |
| Co(fcc) | 3.453 2.61 | 3.412 (1.2%) 2.84 | |
| Ni(fcc) | 3.511 2.28 | 3.466 (1.3%) 2.20 | 3.519 (0.2%) 1.86 |
| Ru(fcc) | 3.833 3.38 | 3.810 (0.6%) 2.89 | |
| Rh(fcc) | 3.867 2.93 | 3.831 (0.9%) 2.61 | 3.800 (1.8%) 2.70 |
| NbMo(CsCl) | 3.195 2.52 | | 3.203 (0.2%) |
| CoAl(CsCl) | 2.808 1.89 | 2.805 (0.1%) (1.99) | 2.861 (1.6%) 1.62 |
| NiAl(CsCl) | 2.854 1.64 | 2.868 (0.5%) [1] | |
| Fe(bcc, pcc) | 2.805 2.18 2.25 | 2.789 (0.6%) 2.17 2.15 | 2.87 (2.3%) 1.683 |
| Co(fcc, pcc) | 3.484 2.64 1.61 | 3.461 (0.7%) 2.40 1.56 | |
| Ni(fcc, 81Ry) | 0.8 | | |
| Ni(fcc, 81Ry, pcc) | 3.487 2.35 0.602 | 3.466 (0.6%) 2.27 0.59 | 3.52 (0.9%) 1.86 |
| Ni(fcc, 121Ry, pcc) | 3.485 2.37 0.603 | 3.466 (0.6%) 2.27 0.59 | 3.52 (1.0%) 1.86 |
| Be(fcc, pcc) | 3.116 1.23 | 3.154 (1.2%) 1.34 | |
| Ga(fcc) | 4.009 0.62 | 4.143 (3.3%) 0.44 | 4.016 (0.2%) 0.68 [2] |
| Ga(fcc, 3d, 144Ry) | 4.292 0.48 | 4.143 (3.6%) 0.44 | 4.016 (6.9%) 0.68 [2] |
| Ge(dia, 64Ry) | 5.641 0.66 | | 5.658 (0.3%) 0.772 |
| Rb(bcc, pcc, 49Ry) | 5.112 0.04 | 5.403 (5.4%) 0.03 | 5.585 (8.5%) 0.03 |
| Sr(fcc, pcc, 64Ry) | 5.718 0.16 | 5.757 (0.7%) 0.15 | 6.08 (6.0%) 0.116 |
| ZnS(ZB, 81Ry) | 5.427 0.79 | 5.345 (1.5%) [3] | 5.411 (0.3%) 0.769 [4] |
| GaAs(ZB, 81Ry) | 5.625 0.716 | 5.55 (1.4%) 0.73 [5] | 5.642 (0.3%) 0.784 [6] |

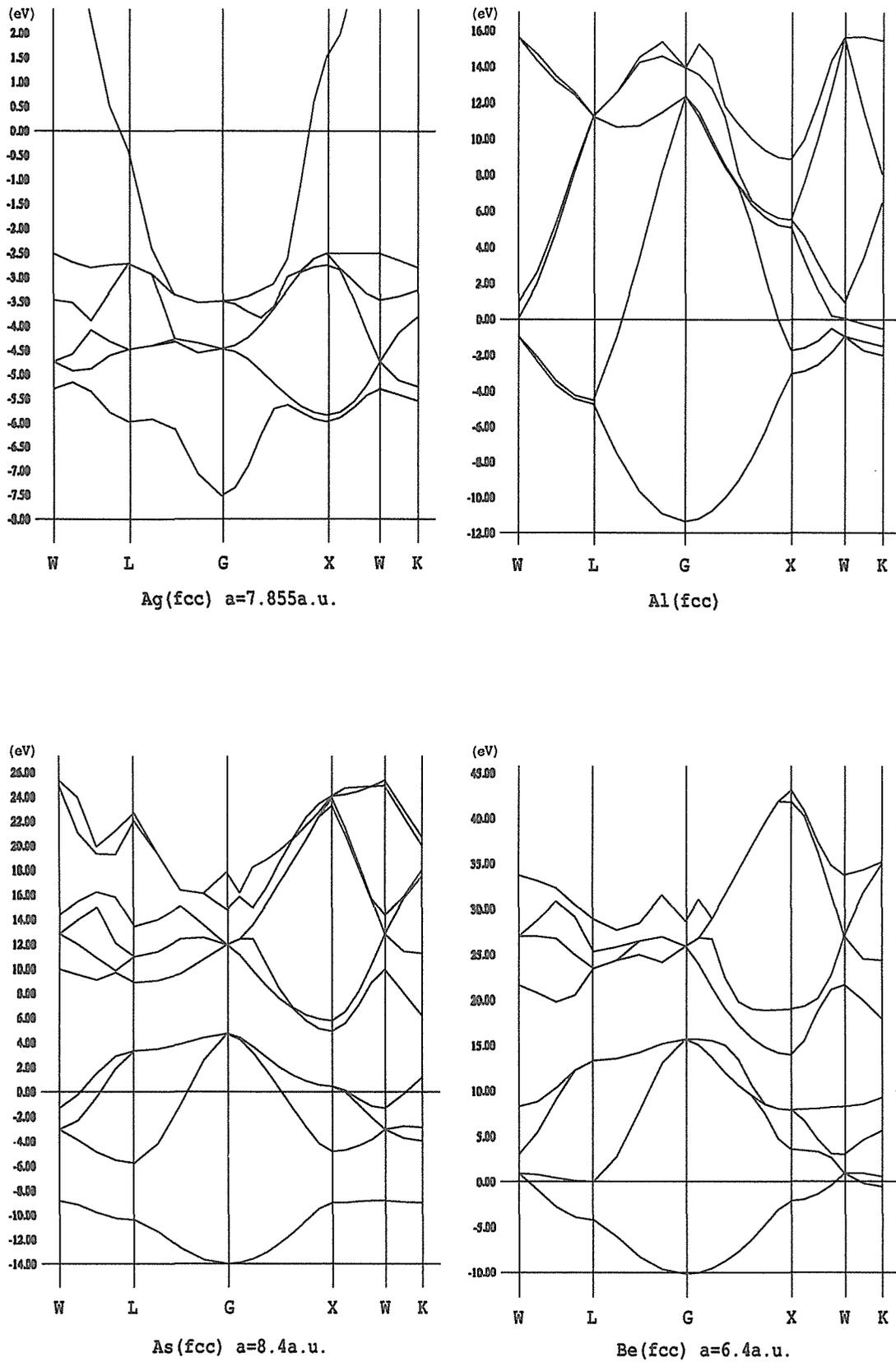


図2.1 Ag, Al, As, Beのバンド構造

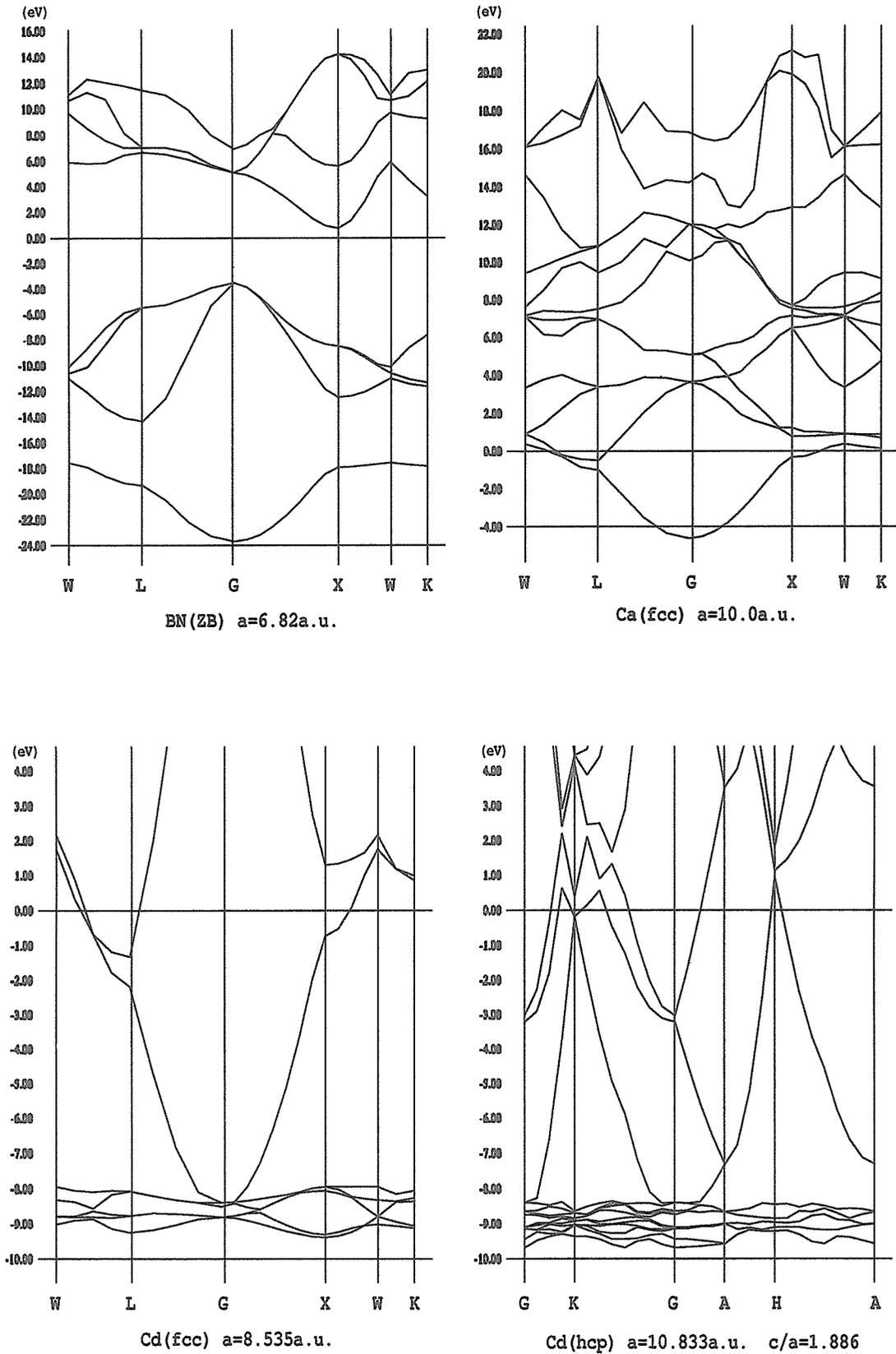


図2.2 BN, Ca, Cd (fcc), Cd (hcp) のバンド構造

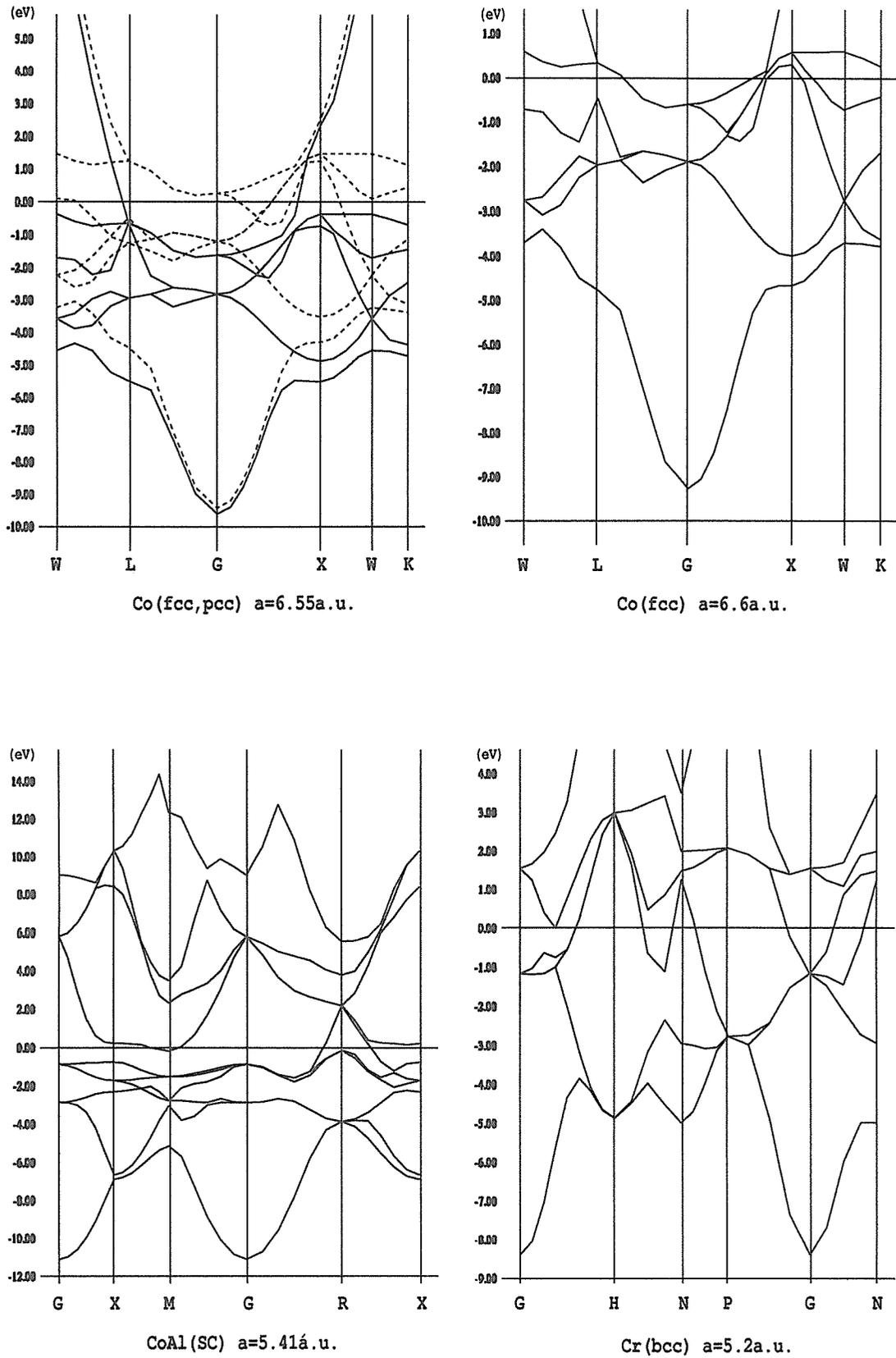


図2.3 Co (強磁性), Co (常磁性), CoAl, Crのバンド構造

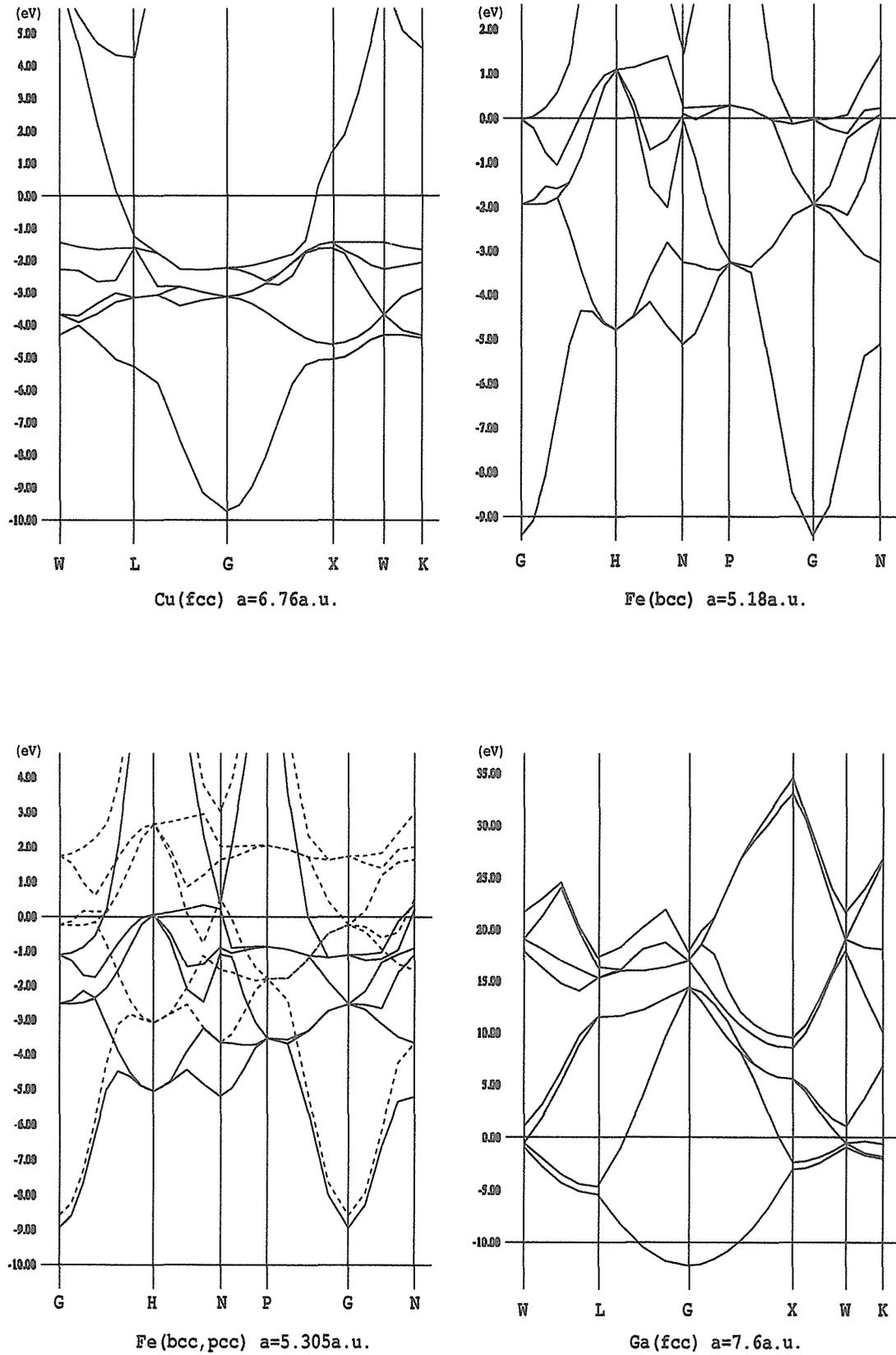


図2.4 Cu, Fe (常磁性), Fe (強磁性), Ga (3dなし) のバンド構造

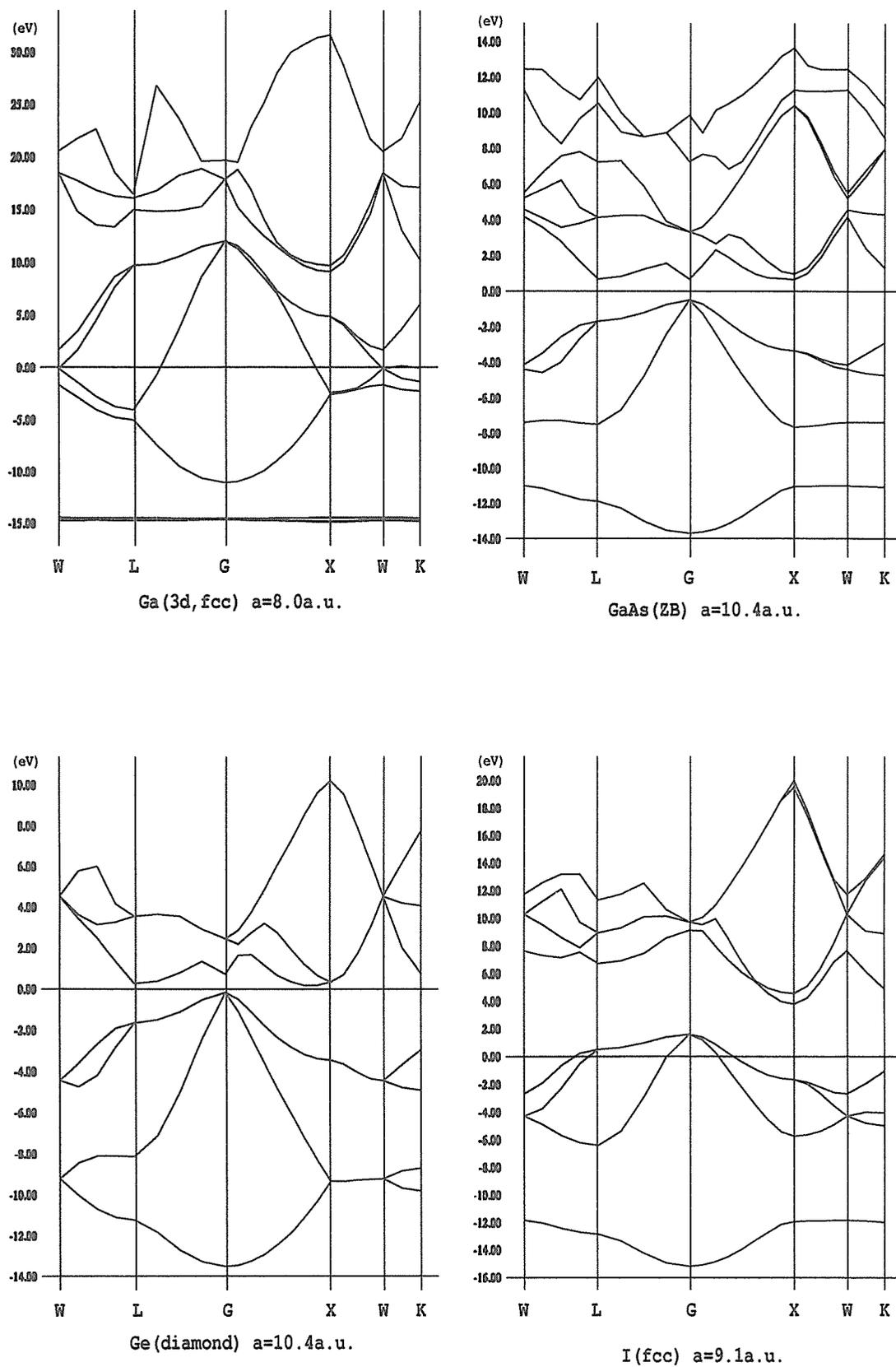


図2.5 Ga (3d), GaAs, Ge, Iのバンド構造

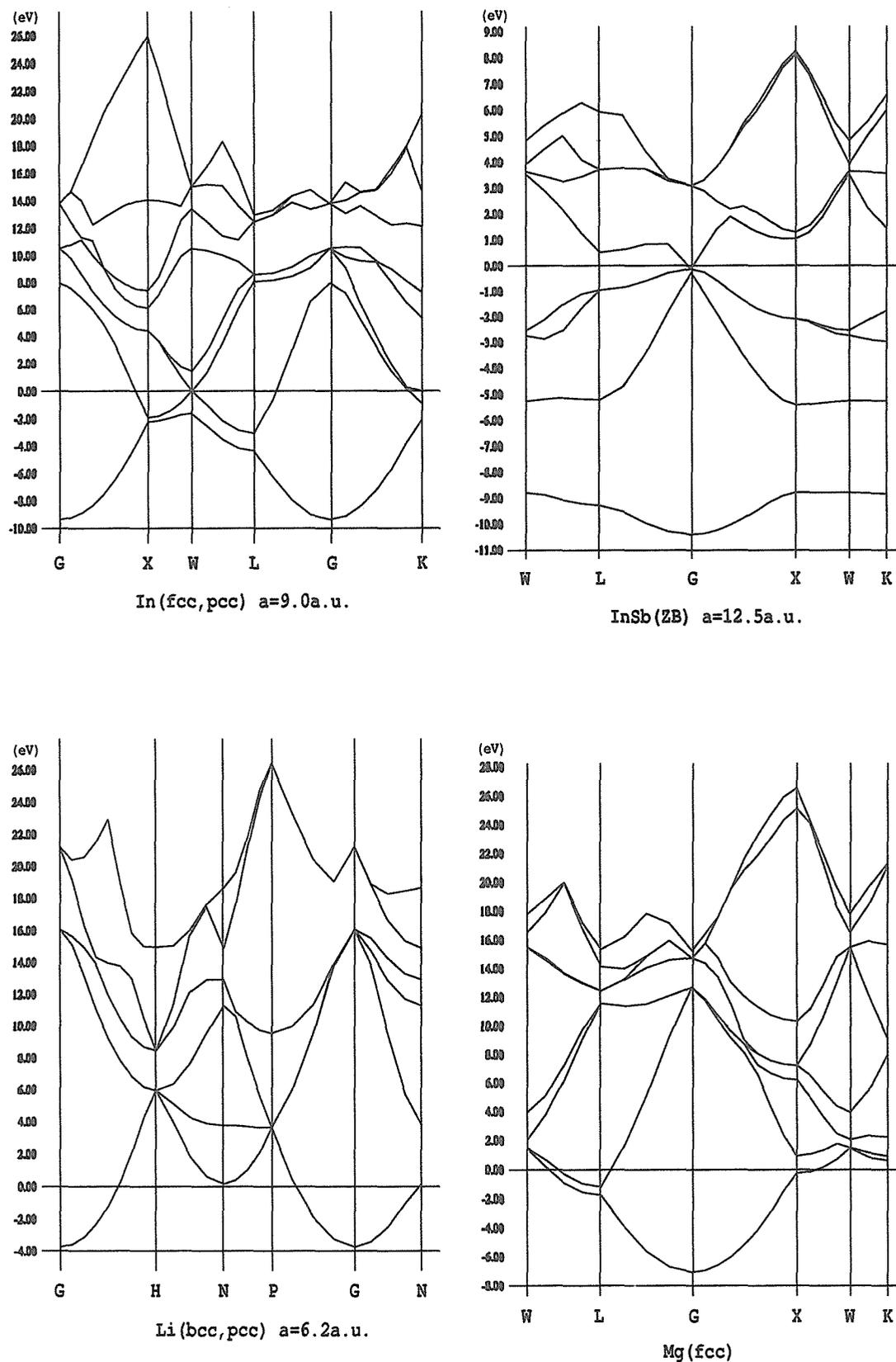


図2.6 In, InSb, Li, Mgのバンド構造

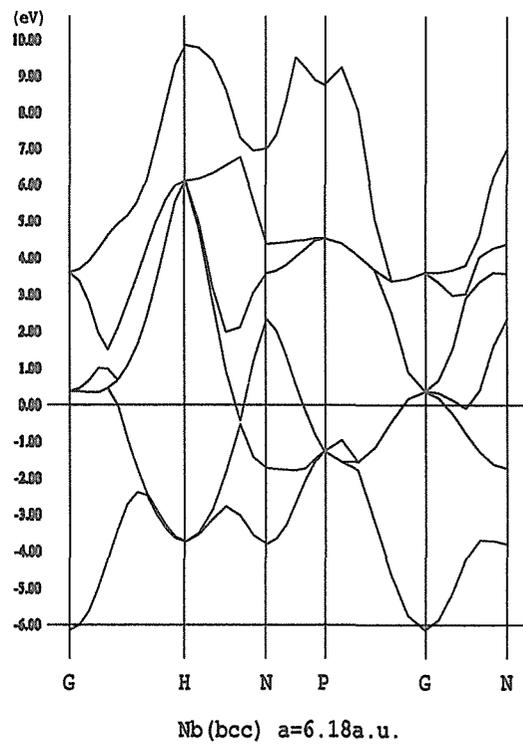
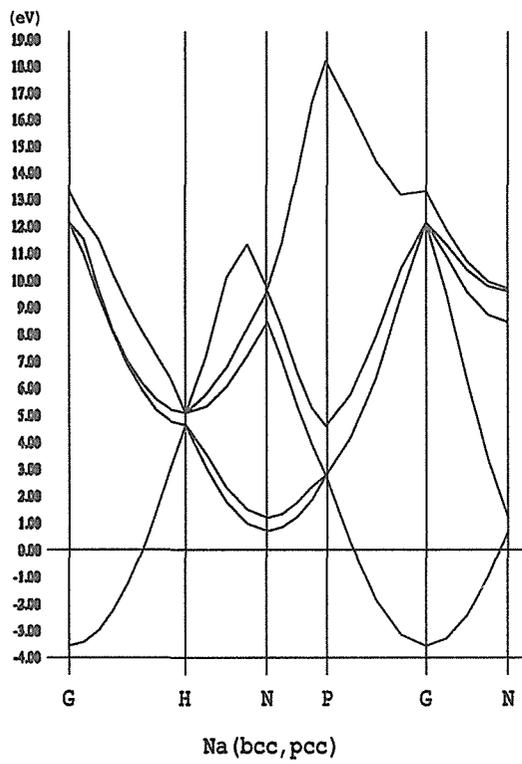
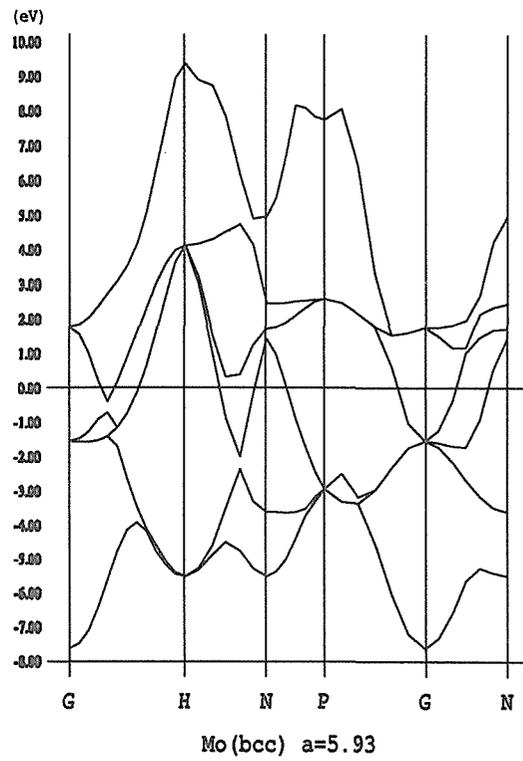
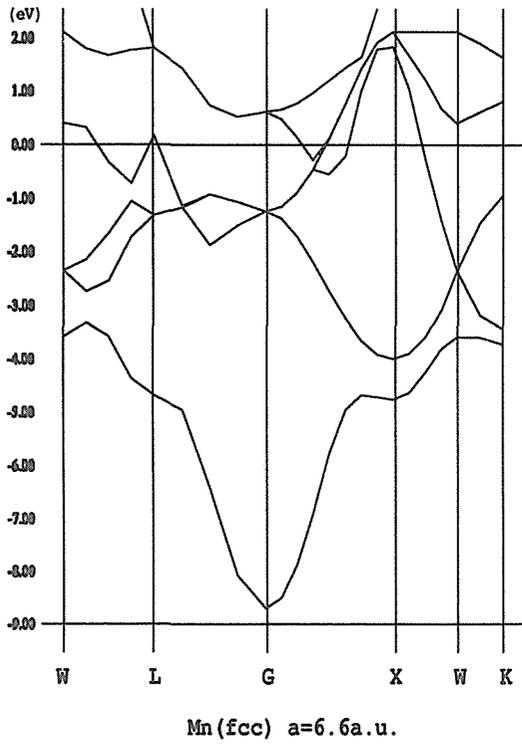


図2.7 Mn, Mo, Na, Nbのバンド構造

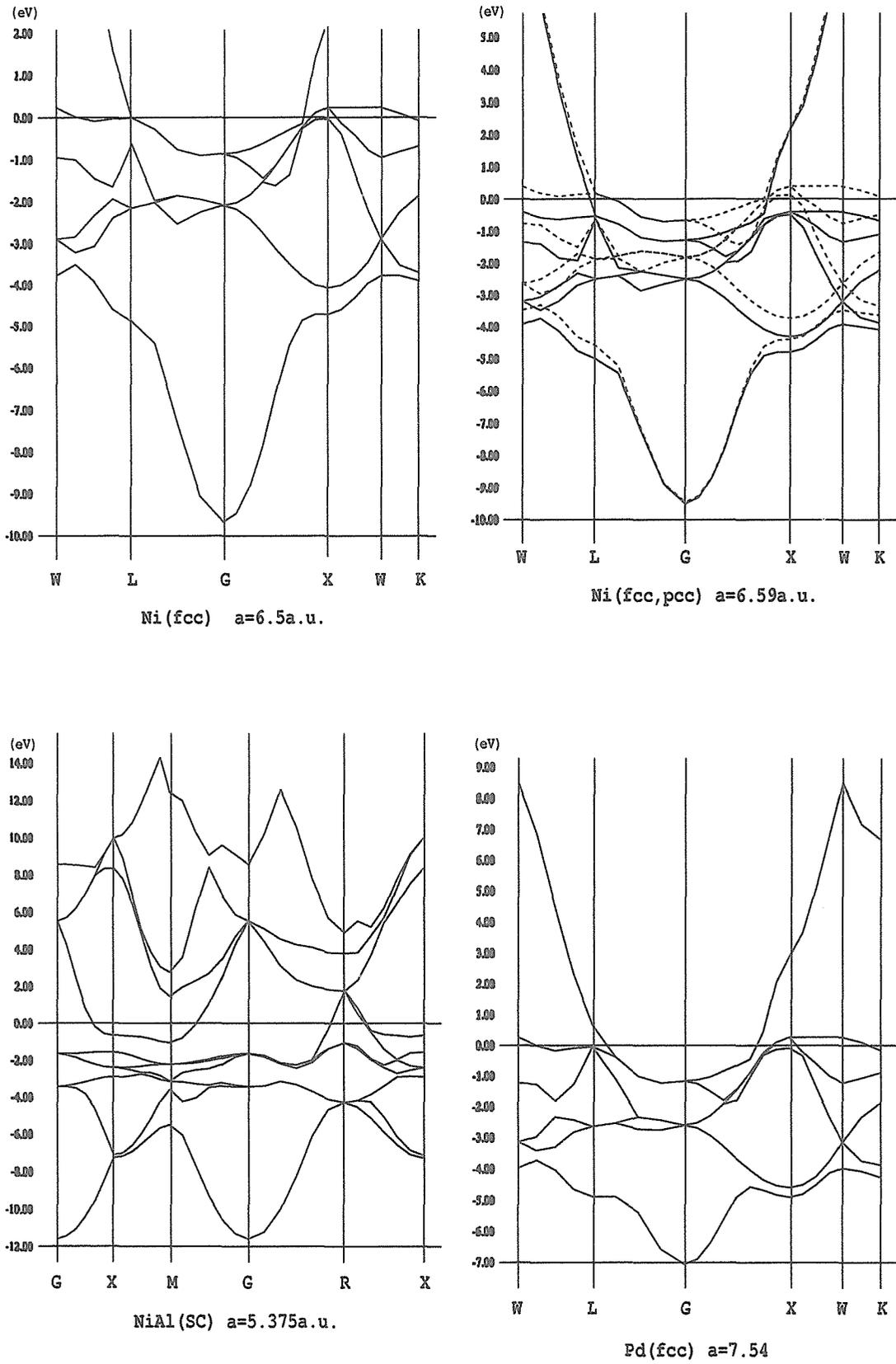


図2.8 Ni (常磁性), Ni (強磁性), NiAl, Pdのバンド構造

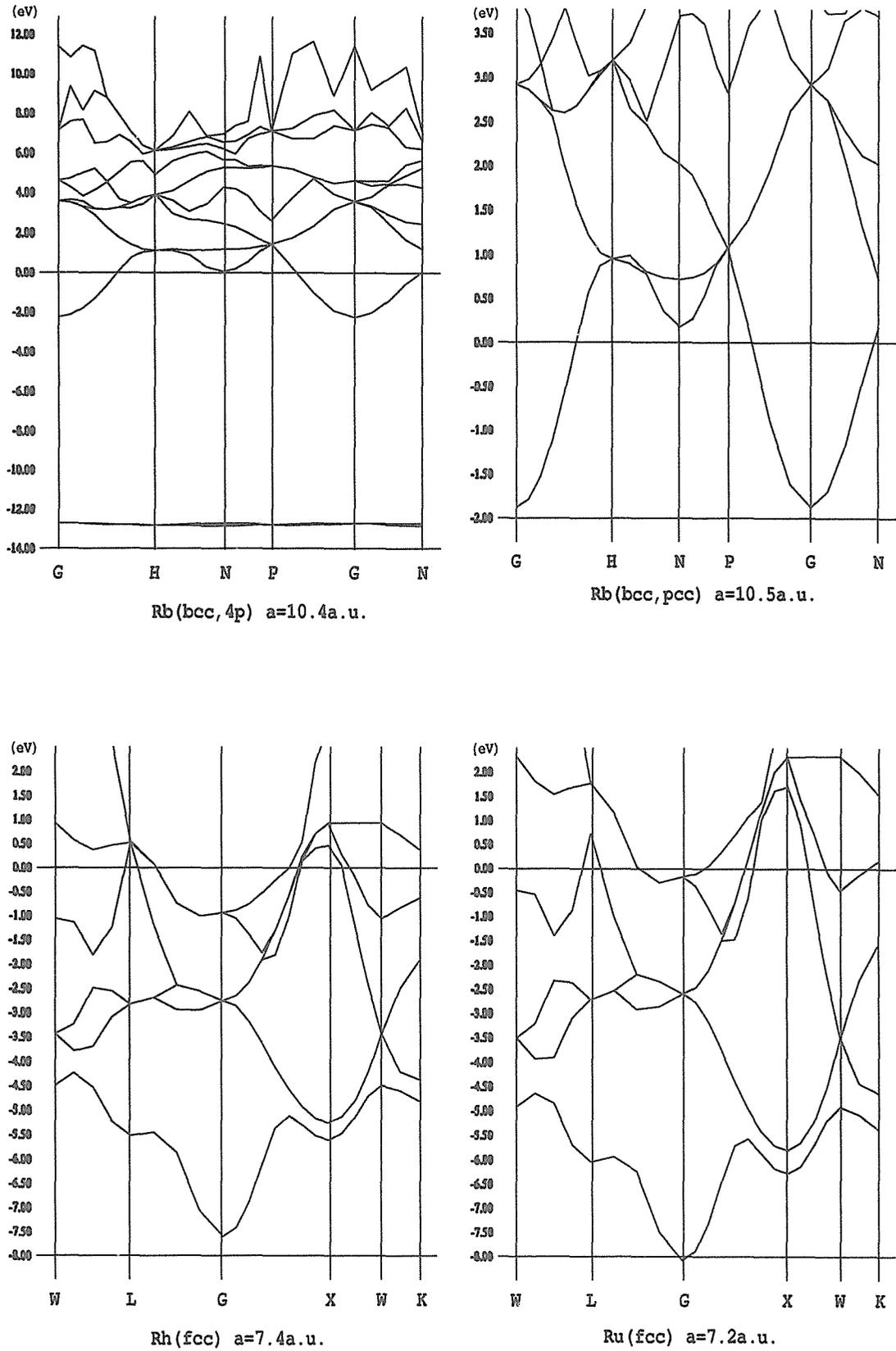


図2.9 Rb(4 p), Rb(4 pなし), Rh, Ruのバンド構造

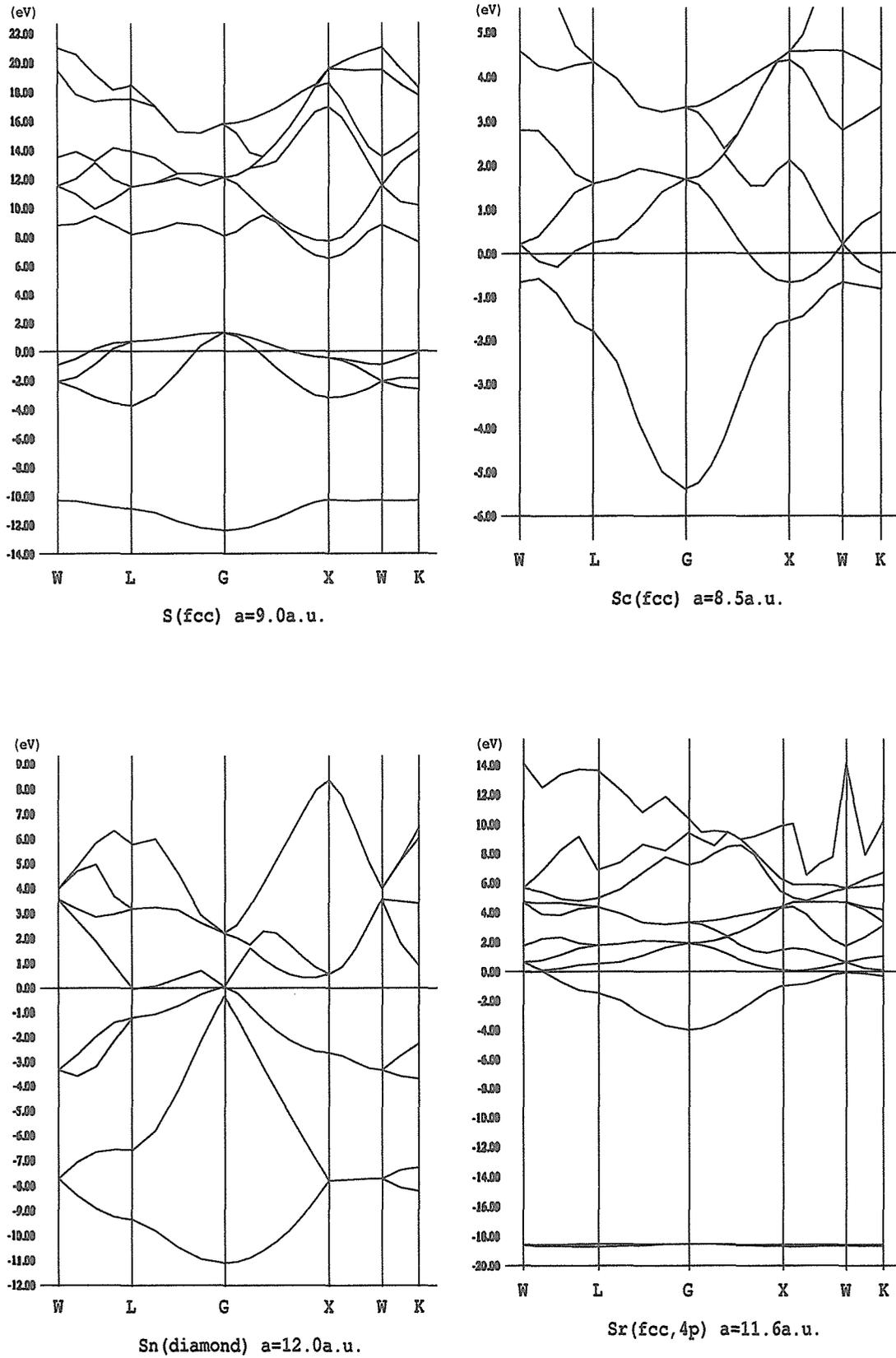


図2.10 S, Sc, Sn, Sr (4p) のバンド構造

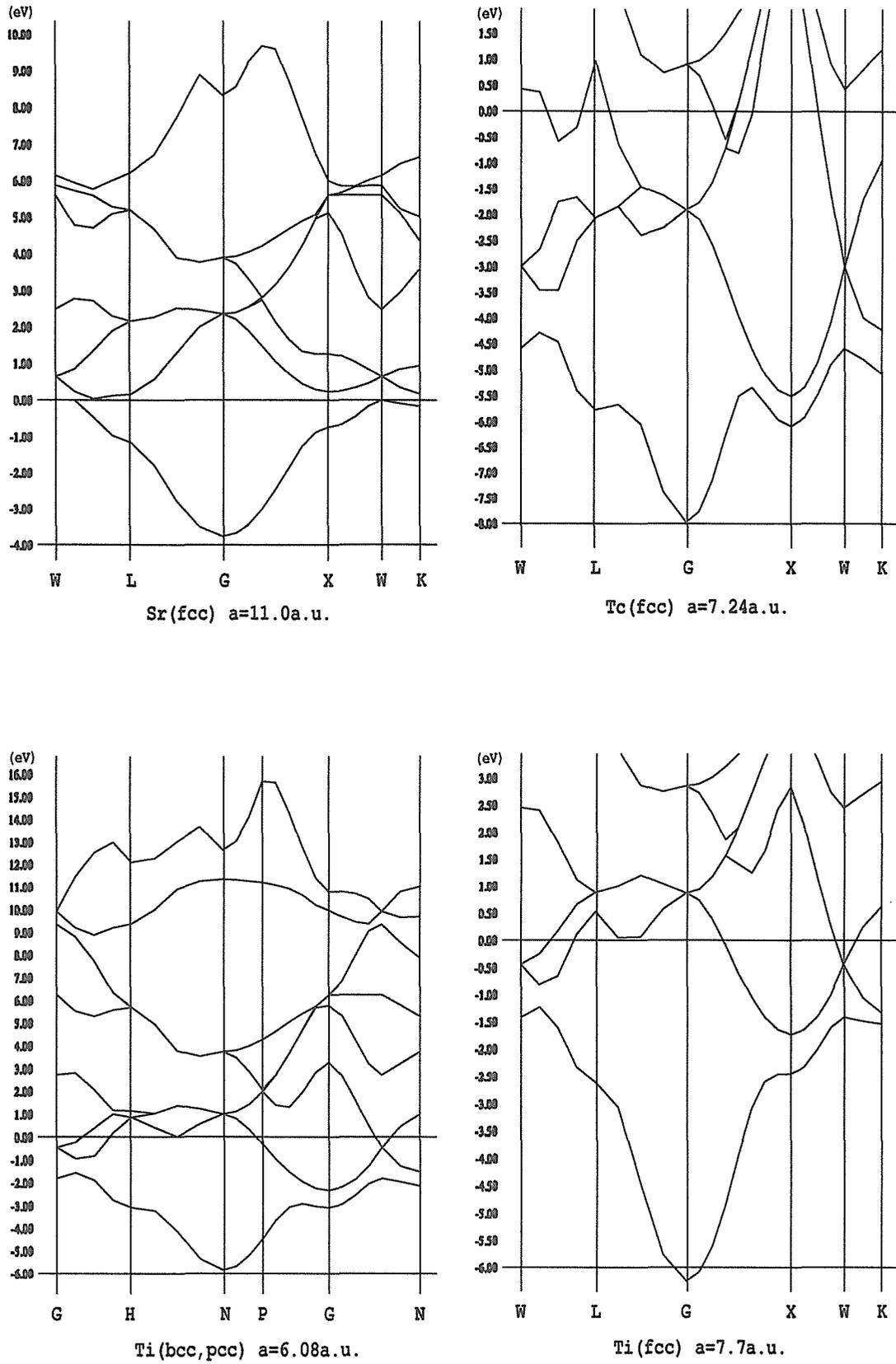


図2.11 Sr(4 pなし), Tc, Ti(bcc), Ti(fcc) のバンド構造

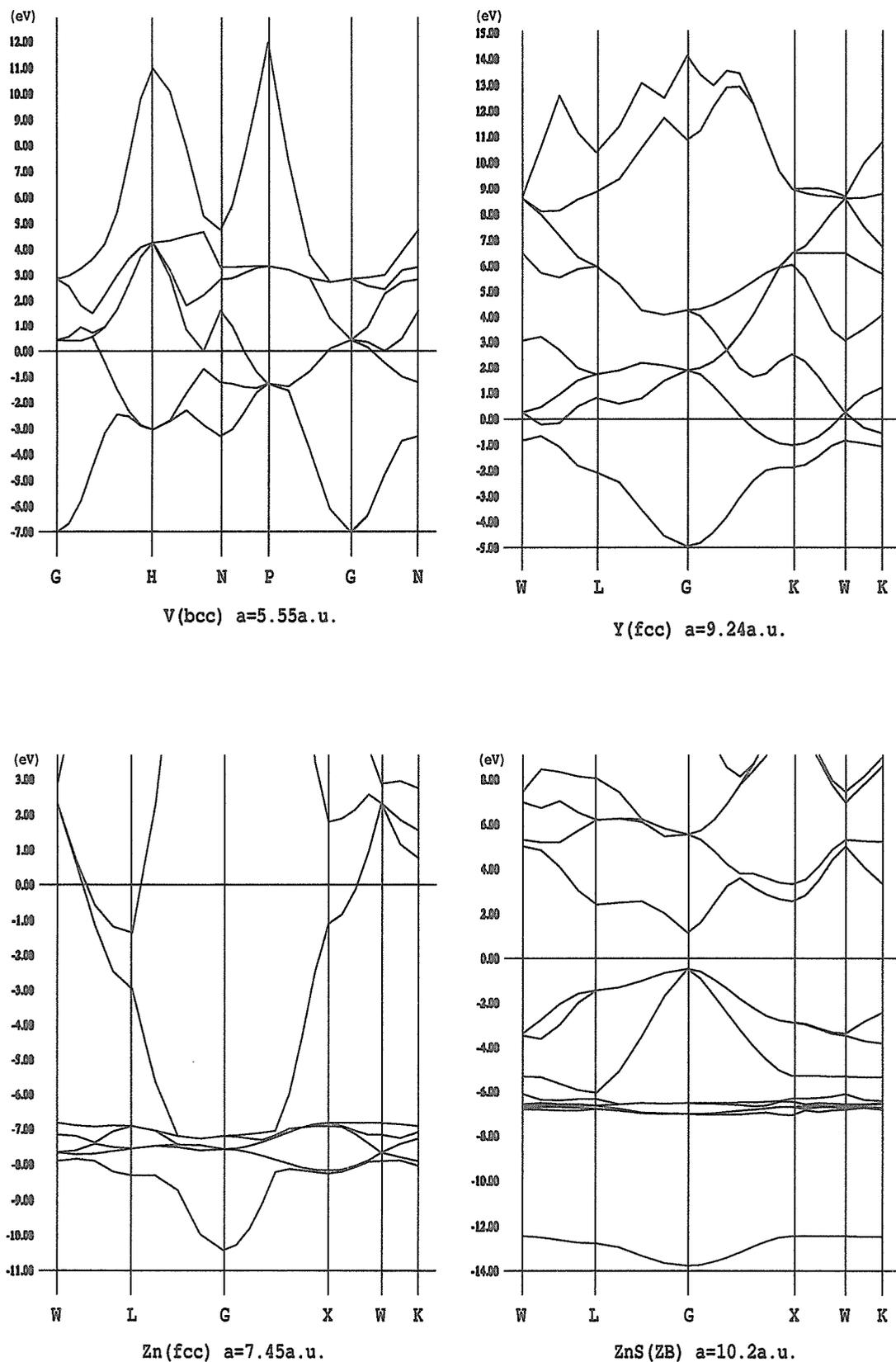


図2.12 V, Y, Zn, ZnSのバンド構造

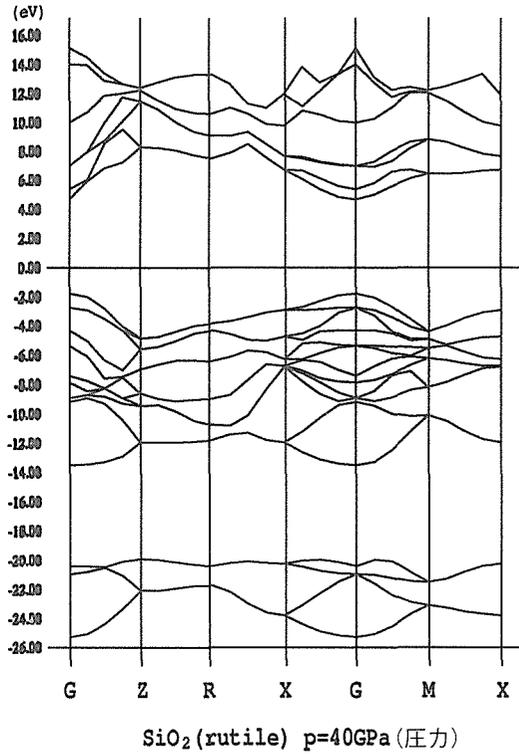
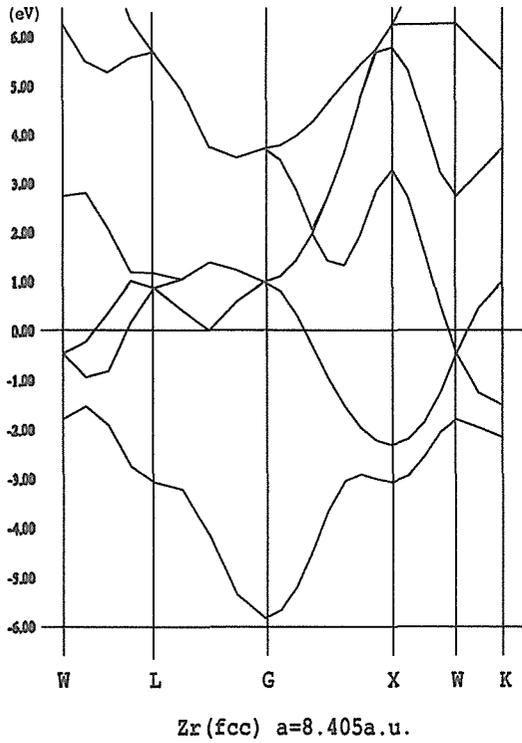
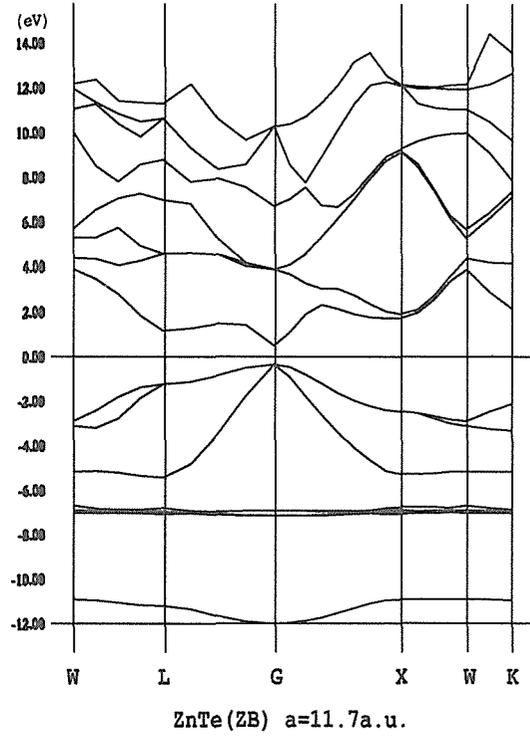
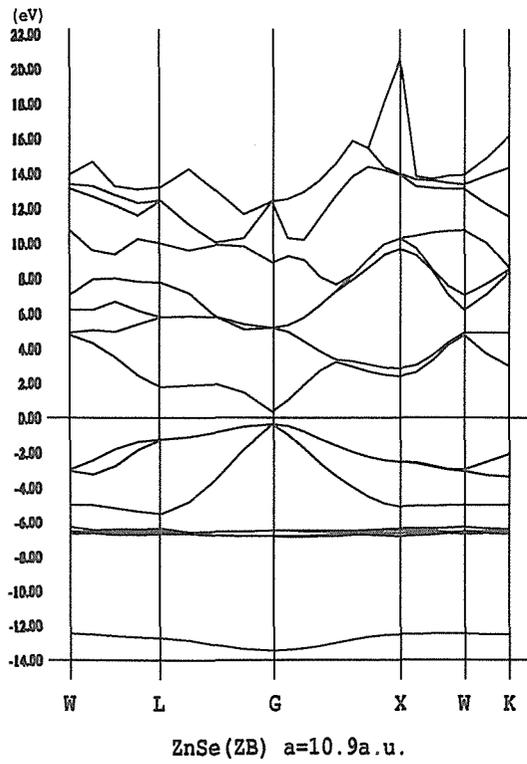


図2.13 ZnSe, ZnTe, Zr, SiO₂のバンド構造

3. 電子状態の研究による物質の物性予測に関する研究 — 磁性半導体の物性に関する理論的研究 —

3.1 はじめに

1960年代に発見されたEuカルコゲナイド (EuO, EuS, EuSe, EuTe) やスピネル構造をもつカルコゲンクロマイト (CdCr_2S_4 , HgCr_2Se_4 など) で代表される磁性半導体は、一つの物質中に磁性体と半導体としての性質を備えており、状況によってその両性質が強く相互作用し、磁氣的、電氣的、光学的性質が大きく変化する事が知られている。¹⁻³⁾ この様な磁性半導体特有な物性の発現機構を明らかにする事は、物質の基礎的理解のみに留まらず、次世代材料として期待されている磁性半導体の応用にとっても重要である。この様な観点から、磁性半導体中の伝導電子と磁性を担う局在スピンの相互作用により生じる現象の発現機構の統一的な理解と、新たな物性の探索のため以下の研究を実施した。

不純物磁性半導体中の高密度伝導電子の存在形態と非金属—金属転移⁴⁻⁷⁾

Euカルコゲナイドに於ける光誘起束縛磁気ポーラロンとルミネッセンス⁸⁾

強磁性半導体中の伝導帯の底のエネルギーの常磁性領域に於ける温度変化^{9,10)}

閃亜鉛鉱型MnTeのバンドギャップの異常な温度変化¹¹⁾

以下、順を追って解説するが、これらの研究は既に論文⁴⁻¹¹⁾として公表されているため、ここでは研究の背景および研究成果の概要を示すに留めた。詳細は個々の論文を参照していただければ幸いである。

3.2 不純物磁性半導体中の高密度伝導電子の存在形態と非金属—金属転移⁴⁻⁷⁾

SiやGe等の非磁性半導体中の伝導電子の問題は現在に至るまで重要で基本的な問題の一つである。3.2の研究課題はこれと類似な問題ではあるが、母体が磁性半導体であるため事情が異なって来る。磁性半導体では、伝導電子が磁性を担う局在スピンの相互作用(以下、d-f交換相互作用と呼ぶ)を通じて局在スピンを歪ませ、自分自身も相互作用のエネルギーで得をすべく局在スピンの歪みに何らかの意味で局在する。この状態を磁気ポーラロン状態と言う。多くの場合、結晶中には欠陥や不純物等が存在するため、伝導電子

はまず欠陥等に捕獲され、その周囲に磁気ポーラロン状態を形成する。現在までに観測されている磁気ポーラロン状態の多くはこの様な状態であると考えられる。具体的には、EuX中の一部のEuをGdで置換した例¹²⁾や、EuTeのTeをI(ヨウ素)で置換した例¹³⁾、及び、陰イオン欠陥の存在するEu-rich EuSe¹⁴⁾やEu-rich EuTe¹⁵⁾等が報告されている。前者2例は、+1価の有効電荷に一個の電子が捕獲されている描像が成り立ち、活性化型の伝導や磁気ポーラロン状態に付随する強磁性自発磁化が磁化測定やファラデー回転により観測されている。伝導電子濃度が $\sim 10^{20}/\text{cm}^3$ の試料でも金属伝導が実現していない事等、SiやGeと比較すると異常な伝導を示す。これに対して陰イオン欠陥の存在する場合は、2価の有効電荷に2個の電子が捕獲される場合で、伝導電子濃度が $10^{18} \sim 10^{19}/\text{cm}^3$ の試料で磁気ポーラロン効果の出現と非金属—金属転移との相関が報告されている。この様に、例えば金属転移に関して見ても、欠陥の有効電荷が1価と2価の場合で大きな相違が存在する。

この様な現象の統一的な理解のため、磁性半導体に導入された伝導電子が欠陥や不純物の存在によりどのような存在形態を示し、どのような濃度変化を示すかを以下に示す方法で理論的に研究した。

まず、図3.1(a)に示す様な偽結晶近似を用い、欠陥

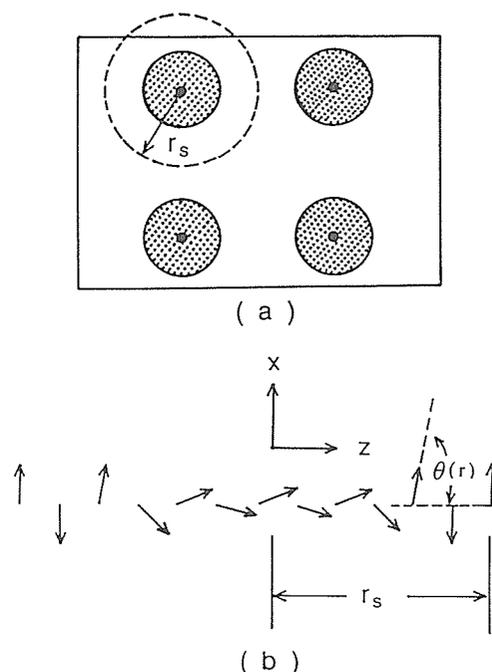


図3.1 偽結晶近似の概念図。(a)に示した破線の球がWigner-Seitz球 (WSS) で、その中心が欠陥あるいは不純物中心に対応する。WSS内部の局在スピン系の模式的配列が(b)に示されている。伝導電子が存在しない場合は反強磁性状態にあった局在スピン系は、高密度な伝導電子とのd-f交換相互作用のため、図の様な状態になる。

や不純物位置は結晶中に周期的に存在すると仮定する。次いで結晶を欠陥や不純物位置を中心とするWigner-Seitz球 (WSS) に分割し、得られたWSSを単位格子として扱う。伝導電子系には有効質量近似、局在スピン系には分子場近似を適用する。電子状態は次のKohn-Sham方程式を解いて求める。

$$\left[-\nabla^2 + V_{\text{eff}\sigma}(\vec{r})\right]\psi_{k\sigma}^{\alpha}(\vec{r}) = \left(E_{k\sigma}^{\alpha} / E_H^*\right)\psi_{k\sigma}^{\alpha}(\vec{r})$$

ここで電子のポテンシャル $V_{\text{eff}\sigma}(\vec{r})$ は

$$V_{\text{eff}\sigma}(\vec{r}) = 2 \left[-\sum_j \frac{Z}{|\vec{r}-\vec{R}_j|} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \right. \\ \left. + v_{xc\sigma}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})) \right] \\ - \text{sgn}(\sigma)[IS \cos\theta(\vec{r}) + \mu_B H] / E_H^*$$

で与えられる。ここでZは欠陥等の有効電荷である。一方、局在スピン系の状態 (図3.1(b)参照) は

$$\cos\theta(\vec{r}) = \frac{v_m [n_{\uparrow}(\vec{r}) - n_{\downarrow}(\vec{r})] IS + g\mu_B HS}{2[J(\vec{Q}) - J(\vec{0})]S^2}$$

により決定した。ここで、ISはd-f交換相互作用の値である。電子系には周期的境界条件を用い、上向き及び下向き伝導電子の電荷 $n_{\uparrow}(\vec{r})$, $n_{\downarrow}(\vec{r})$ 、電子に対するポテンシャル $V_{\text{eff}\sigma}(\vec{r})$ 、局在スピンの傾き角度 $\theta(\vec{r})$ の全てに対し自己無撞着な解を求めた。

以下、3.2.1で+1価の有効電荷の場合、3.2.2で+2価の有効電荷の場合を報告する。尚、この一連の研究を通じて作成した計算システムは、数種類の基本的物性定数からこれらの現象の存在を統一的に計算出来るため、実験結果の解釈や予測のためにも簡便なシステムである。

3.2.1 +1 価の有効電荷に一個の電子が捕獲されている場合^{4,9)}

この場合、不純物状態の主たる束縛エネルギーを欠陥からのクーロン引力が担うか、d-f交換相互作用が担うかにより、磁気的不純物状態 (MIS) と束縛磁気ポーラロン状態 (BMP) の2つに大別される。一個のMISあるいはBMPに関する研究は存在する¹⁶⁾が、濃度が高密度になった場合の研究は存在しない。そのため、上に述べた方法を用いて濃度変化に伴う状態変化を調べ、どの様な経過を経て非金属状態から金属状態へと転移するかを調べた。

一個のMISの状態とは次の様な状態を言う。まず、欠陥に伝導電子が束縛され不純物状態を形成する。前述の様に、磁性半導体での不純物状態がSiやGe中の不純物状態と異なるのは、伝導電子と磁性を担う局在スピンとのd-f交換相互作用のため、欠陥の周囲に局在スピンの磁気的な分極を伴う点にある。問題としているEuTe等の反強磁性半導体では、欠陥の周囲に強磁性的な磁気モーメントが誘起される。しかし、MISでは不純物形成の主たる束縛エネルギーは引力的なクーロン相互作用が引受ており、欠陥の周囲の局在スピンはd-f交換相互作用が弱い場合完全な強磁性的整列は出来ず、cant状態を形成する。

一方、BMPの場合はd-f交換相互作用が欠陥からの引力的なクーロン相互作用より大きいか同等のため、束縛エネルギーは両者が協調的に担う。また強いd-f交換相互作用のため、欠陥の周囲の局在スピンは数格子定数の範囲に亘って殆ど強磁性的に揃ってしまう。¹⁷⁾ 一個のMISとBMPのこの違いのため、MIS及びBMPの濃度変化の様子は、以下に示すようになり異なったものとなる。

MISの電子状態の濃度変化の様子は定性的には非磁性半導体の場合に類似している。伝導電子の占めるバンドは欠陥濃度が比較的薄い場合は、一番低い上向きスピンバンドのみを占め、絶縁体的伝導を与える (図3.2(a)及び図3.3(a)参照)。下向きスピンバンドとのギャップは主として電子相関により形成される。欠陥濃度の増加と共にバンド幅が増加するためギャップは減少し、モット転移にほぼ対応する濃度でギャップは不連続的に消滅し金属的な伝導を示す。さらに欠陥濃度が増加すると上向きスピンバンドと下向きスピンバンドは完全に縮退する。この電子状態の変化に対応し、局在スピン系に誘起された強磁性モーメントは、最初欠陥濃度と共に増加し、次いで濃度の増加と共に減少し、ある臨界濃度で零になる。非金属-金属転移

は、誘起された強磁性モーメントが減少し始める濃度で実現する。誘起された強磁性モーメントは金属転移にとって、あたかも障害物のように振る舞う。従って、欠陥の高濃度領域では局在スピン秩序が反強磁性状態な金属状態が実現する。

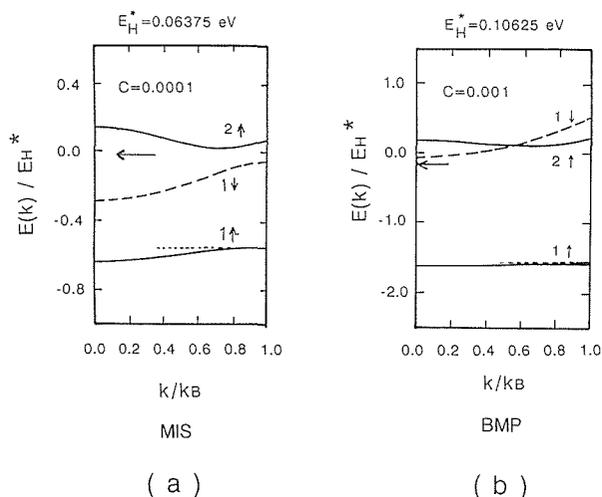


図3.2 計算から得られた磁気的不純物状態 (MIS) の自己無撞着なバンド構造を(a)に、束縛磁気ポーラロン状態 (BMP) のバンド構造を(b)に示した。図中のCは、磁性原子一個当たりの不純物 (あるいは電子) の数である。各々のバンドには一個の電子が収容出来る。この図では、電子スピンの上向きバンドに関しては低い方から2つ、下向きスピンバンドに関しては最低状態のバンドのみを示した。水平な破線はフェルミ準位を、矢印付きの水平な実線は摂動を受けた伝導帯の底を示す。計算には、図(a)のMISの場合は、 $m^*/m = 0.3$, $IS = 0.10$ eV を、図(b)のBMPの場合は、

$m^*/m = 0.5$, $IS = 0.2625$ eV を用いた。局在スピン系の相互作用に関してはEuTeの実験から得られた値を用いている。図3.2は比較的低濃度欠陥の場合である。濃度が増加した場合のバンドに関しては、本文あるいは現論文中の図を参照して頂きたい。

これに対しBMPの場合はd-f交換相互作用が強いため、伝導電子は欠陥濃度の薄い場合 (図3.2(b)及び図3.3(b)参照) から高濃度に至るまで上向きスピンバンドのみを占有する。次にエネルギーの高いバンドも上向きスピンの状態で、ギャップの原因は主としてd-f

交換相互作用による。このため、局在スピン系に誘起される強磁性モーメントは欠陥濃度の増加と共に増加し、金属転移は結晶の大部分が強磁性的になる濃度で、不純物バンドと伝導帯バンドの底が重なることにより実現する。これらの事情のため、モット転移を遥かに越えた欠陥濃度に於いても金属転移は実現しない。BMPでは、MISと異なり、誘起された強磁性モーメントにより金属転移が促進される。従って、欠陥の高濃度領域では、局在スピン秩序が強磁性状態な金属状態が実現する。

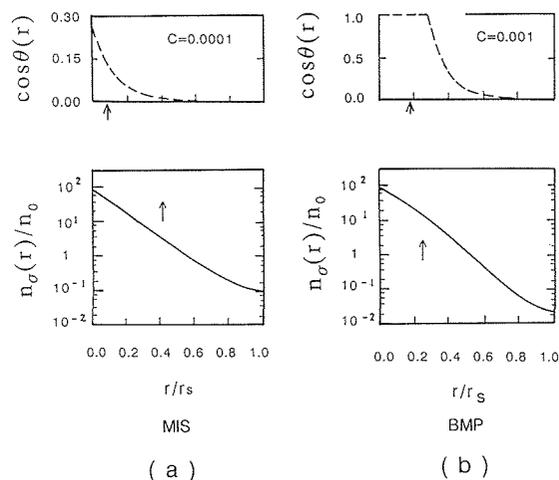


図3.3 計算から得られたWSS内部の状態を示した。MISは(a)に、BMPは(b)に示されている。上の図は、局在スピン系の状態で局在スピンのz成分 (図3.1(b)参照) を、下の図は、上向きスピン及び下向きスピン状態の不純物電子の電荷分布である。対応するバンド構造は、図3.2に示した。この例は比較的低濃度欠陥の場合で、そのため、電子は全て上向きスピンバンドを占めている。濃度が増加した場合の状態に関しては、本文あるいは現論文中の図を参照していただきたい。

これらの結果を、3.2の冒頭に述べたEu_{1-x}Gd_xTe (Ref.12) 及びEuTe_{1-x}I_x (Ref.13) の磁性及び伝導に関する実験結果と比較すると不純物磁性半導体EuTeは、MIS状態ではなくBMP様状態である事が明らかになった。計算結果と実験結果との詳しい比較は現論文を参照していただきたい。

しかし、現実の結晶では、欠陥の位置は無秩序であるため、ここで用いた欠陥位置の周期性の仮定は成立しない。そのため、欠陥位置の無秩序性がBMP状態の磁気的な秩序に与える影響を簡単な方法で調べた。

その結果、高密度にdopeされたEuTeでは、図3.4に示す様に無秩序に配置された大きな強磁性クラスターと、それを取り巻く多かれ少なかれ反強磁性的な領域とで構成される複雑な磁気構造から成り立っている事がわかった。

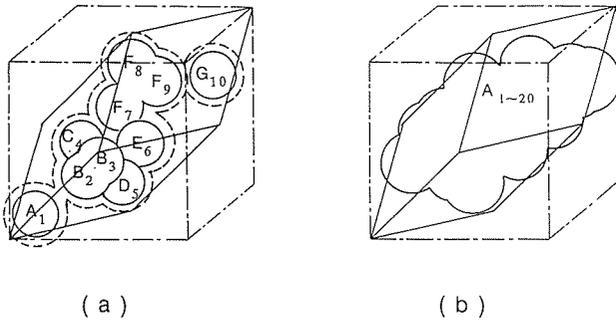


図3.4 欠陥位置の無秩序性を考慮したBMP状態。図で実線で示した曲線の内部の局在スピンは完全な強磁性状態で、破線で示した曲線の外部で菱面体の内部領域に存在する局在スピンは反強磁性的状態に近い状態にある。図(a)の濃度は $C=0.01$ 、図(b)の濃度は $C=0.02$ である。図(b)では、強磁性状態は結晶中に連結している。

3.2.2 +2 価の有効電荷に2個の電子が捕獲されている場合⁶⁻⁷: Eu-rich EuTe

上述した方法を用いて、磁性半導体中の有効電荷2価のdonorに束縛された高密度伝導電子状態の研究を行なった。陰イオン欠陥の存在するEuTe (Ref.15)を念頭に置き、温度は今回は絶対零度に限定した。具体的には、局在スピン系とd-f交換相互作用する高密度なヘリウム様模型と伝導帯バンドの縮退を考慮した束縛分子磁気ポーラロン模型に関して計算し、実験結果と比較した。

最初に、高密度なヘリウム様模型の場合を議論する。欠陥濃度が薄い場合は伝導電子による欠陥ポテンシャルの遮蔽が弱いため、欠陥からの束縛ポテンシャルで最大の得をしようとし、伝導電子のスピンのに関して一重項状態が安定となる。即ち、伝導電子は1s up, 1s downバンドを占める。伝導は絶縁体的である。しかし、d-f交換相互作用の存在により、欠陥の周囲の局在スピンは殆ど強磁性的に整列するため、1s up, 1s downバンドのエネルギーは等しくない(図3.5(a)及び図3.6(a)参照)。逆に、欠陥濃度が濃くなると伝導電子による欠陥ポテンシャルの遮蔽が強くなり、系は欠陥からの束縛ポテンシャルとd-f交換相互作用の両

者からエネルギー的に安定な状態を得ようとし、伝導電子のスピンのに関して三重項状態が安定となる(図3.5(b)及び図3.6(b)参照)。

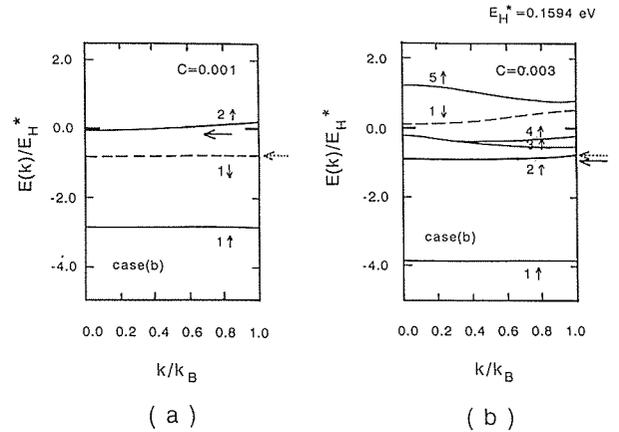


図3.5 計算から得られた一重項状態の自己無撞着なバンド構造を(a)に、三重項状態のバンド構造を(b)に示した。計算に用いたパラメータは、 $m^*/m=0.75$, $IS=0.30$ eVである。局在スピン系の相互作用に関してはEuTeの実験から得られた値を用いている。図中の定義に関しては図3.2の説明を参照の事。

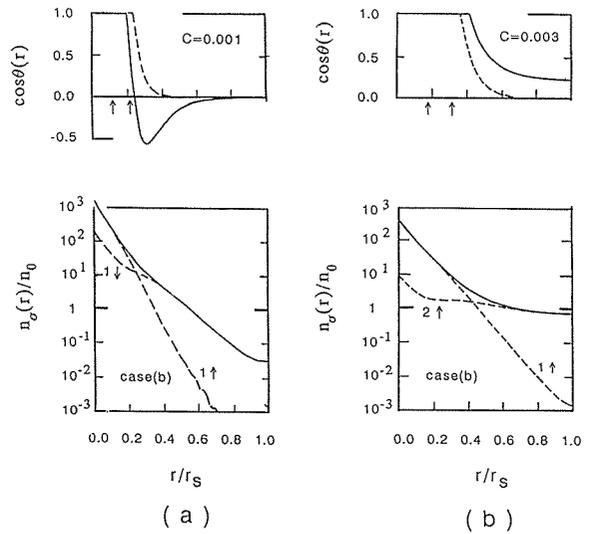


図3.6 計算から得られた一重項状態のWSS内部の様子を図(a)に、三重項状態の様子を図(b)に示した。用いたパラメータは図3.5と同様で、対応するバンド構造は、図3.5に示されている。図3.3の説明を参照の事。

EuTeに適当と思われるパラメーターを用いた計算は、この一重項-三重項転移が伝導電子濃度 $\sim 10^{19}/\text{cm}^3$ の領域で起こり得る事を示している。三重項状態では2個の伝導電子は1s up, 2s upバンドを占め、1個は

強く欠陥のポテンシャルに束縛され、他の一個は緩く束縛されている (図3.7参照)。パラメータ次第では、図3.6(b)に示す様に、ほぼ結晶中に広がってしまう。このような計算結果は、この伝導電子濃度領域で観測されている非金属-金属転移と非常に良い対応を示す。

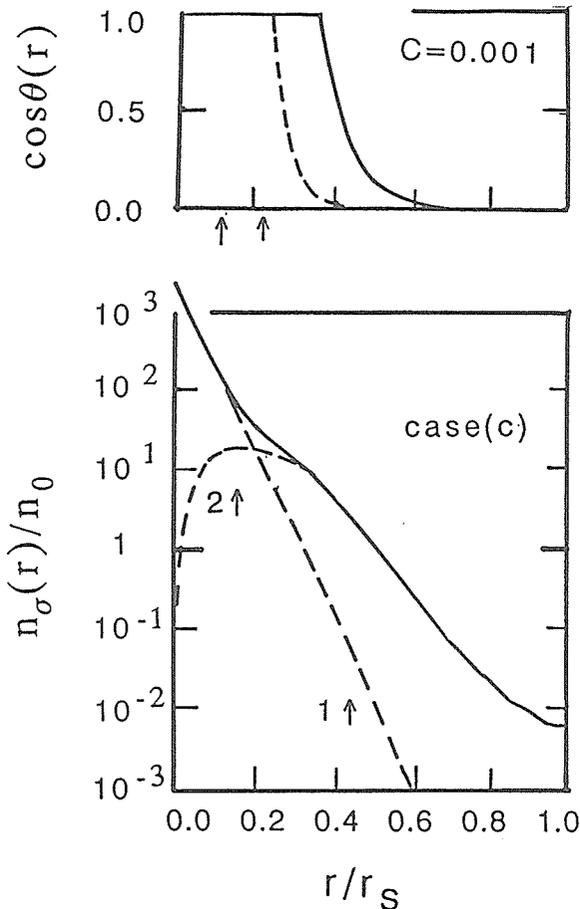


図3.7 計算から得られた三重項状態の様子。計算に用いたパラメータは、 $m^*/m=1.0$, $IS=0.35$ eV である。図3.2の説明を参照の事。

次に伝導帯バンドの縮退を考慮した高密度束縛分子磁気ポーラロンの場合を扱った。計算結果から判断して、このモデルでは電子濃度 $\sim 10^{19}/\text{cm}^3$ の領域での束縛状態は非常に強く局在しており、この濃度領域で観測されている金属化と対応していない。このモデルでの非金属-金属転移は伝導電子濃度 $\sim 10^{20}-10^{21}/\text{cm}^3$ の領域で起こり、この濃度で系全体が強磁性状態になる。

以上の計算結果と既に述べた実験結果から、陰イオン欠陥の存在するEuTeに対しては、局在スピン系とd-f交換相互作用する高密度なヘリウム様モデルが成立していると判断した。Euカルコゲナイドのバンド計算では伝導帯バンドの底は縮退している¹⁸⁾にも関わ

らず束縛分子磁気ポーラロンモデルが妥当でない理由等に関しては現論文を参照していただきたい。

3.3 ユーロピウムカルコゲナイドに於ける光誘起局在磁気ポーラロンとルミネッセンス⁹⁾

ユーロピウムカルコゲナイドでは、発光のための付活剤を加えなくとも、強いルミネッセンスが観測される。この物質の発光を最初に観測したのは、スイスのStreit¹⁹⁾とWachter²⁰⁾であった。通常の絶縁体、半導体のルミネッセンスと異なり、d-f交換相互作用エネルギーの温度変化により50K程度の低温領域でも発光エネルギーが著しく変化する。StreitとWachterは、光励起により伝導帯に励起された電子が自己局在磁気ポーラロン¹⁷⁾を形成するとの立場を取り、自己局在磁気ポーラロンが発光の始状態であると主張した。この立場は、ロシアの著名な理論家Nagaev²¹⁾によって支持された。こうして、彼らは、ユーロピウムカルコゲナイド(EuS, EuSe, EuTe)での自己局在磁気ポーロンの存在の実験的根拠を、発光の実験に求めたのである。一方、筆者の計算によれば、少なくともEuTeでは自己局在磁気ポーラロンは存在し得ない。^{17, 22, 23)}では、発光の始状態は何なのか？どちらの解釈が誤りなのであろうか？

1990年代に入り、ユーロピウムカルコゲナイドの吸収・発光の問題を実験的に再検討しようという研究が阪大基礎工のグループにより開始された。筆者は、Wachter及びNagaevとの結論の相違に決着をつけるためには、彼等と同じ土俵の上に立ち発光の機構を明らかにする事が近道であると考え阪大基礎工の方にEuTeの発光実験の追加をお願いした。まず、WachterやNagaevの言う様に、発光の始状態が自己局在磁気ポーラロンであるならば、どのような発光エネルギーの磁場依存性が期待されるかを検討し、阪大グループの実験結果と比較した。その結果、EuTeの発光が自己局在磁気ポーロンからの発光とすれば、外部磁場20kOe程度で、発光の始状態が自己局在磁気ポーロンから自由状態に不連続に変化し、これに伴い発光エネルギーも不連続に変化する事が示された。一方、EuTeに対する磁場変化の実験は、実験に用いた最大磁場40kOeまで、発光エネルギーが殆ど線型的かつ連続的に低エネルギー側にシフトし、しかも40kOeでの磁場でさえ観測されているスペクトル形状はガウス型である。この事は、発光の始状態は磁場と共に連続的に変化し、しかも40kOeでも局在状態が始状態である事を意味しており、自己局在磁気ポーロンからの発

光と言う立場では理解出来ない。さらに電子-格子相互作用も含めて、始状態を自己局在磁気ポーラロンとしてストークスシフトを計算すると0.1~0.2eVと見積られ、実験での0.5eVを説明できない。こうして、WachterやNagaevの、発光の始状態は自己局在磁気ポーラロンであるという解釈は（少なくともEuTeに対して）否定された事になる。また、発光エネルギーの磁場依存性の解析から、光励起された電子に対するポテンシャルは、d-f交換相互作用に起因するもの他に、非磁性的な決して弱くないポテンシャルが存在する事が明らかになった。ユーロピウムカルコゲナイドの事情を考慮すれば、この事は、光励起の際に生成された局在4fホールからのクーロンポテンシャルが決して弱くない事を示している。この事は光の吸収過程に於いても4fホールからのクーロンポテンシャルが重要である事を意味し、吸収の終状態は5d伝導帯であるというWachter等の主張は誤りで、槽谷等の5d磁氣的励起子モデルを支持する結果になった。

これ等の解析をもとに、図3.8に示す様な、光励起の際に生成された局在4fホールに束縛された磁気ポ

ーラロン状態と4fホールの周囲に格子緩和を持つ複合状態を発光の始状態と考え、EuTeとEuSeに対して、以下に示すエネルギー表式に基づいて発光エネルギー等の特性を計算した。

$$\begin{aligned}
 E_t[\{\phi_{mv}\},\{\theta_m\},\{f_q\}] &= -\sum_{m,n,v} \epsilon_{mn} \phi_{mv}^* \phi_{nv} - I \sum_n |\phi_n|^2 S_n \cos(\theta_n - \varphi_n) \\
 &+ \sum_{m,n} J_{mn} S_m S_n \cos(\theta_n - \theta_m) \\
 &+ \sum_{n,q} V_q (f_q e^{iqn} - f_q^* e^{-iqn}) |\phi_n|^2 - \sum_q V_q (f_q - f_q^*) \\
 &+ \sum_q \hbar \omega_q |f_q|^2 - \frac{e^2}{\epsilon_\infty} \sum_n \frac{1}{R_n} |\phi_n|^2 \\
 &- \mu_B H_x \sum_n |\phi_n|^2 \sin \varphi_n - 2\mu_B H_x \sum_n S_n \sin \theta_n
 \end{aligned}$$

第一項は光励起された電子の並進運動のエネルギー、第二項はd-f交換相互作用で磁気ポーラロン形成の駆動力、第三項は局在スピン間の交換相互作用である。第四項は電子-格子相互作用、第五項は正孔-格子相互作用、第六項は格子系の歪みのエネルギー、第七項は欠陥と電子との引力的なクーロン相互作用で、最後の2項は磁場との相互作用を表す。EuSeの場合は、さらに局在スピン間のbiquadratic相互作用をも考慮した。上式の第二項が磁気緩和、第四項及び第五項が格子緩和を与える。

計算結果と観測結果^{26, 27)}は概ね良く一致し、両物質に対して次のことが明らかになった。(i)4fホールの周囲の格子変移を示すホワン-リス因子はEuTeで計算値15.4(実験値16.2), EuSeで12.3(12.8)と大きく、発光スペクトルの幅0.1eVも、概ね、格子変移と格子振動により説明される。(ii)ストークスシフトは、EuTeで計算値0.524eV(実験値0.516eV), EuSeで0.51eV(0.47eV)と求まり、かつ、ストークスシフトの主要項は4fホールと格子との相互作用エネルギーで決まる。(iii)発光に関する計算値は格子変移を考慮して初めて観測値を再現する。(iv)図3.9に示す様に、EuSeでは、EuTeと比較して磁気ポーラロン効果が極めて強い。(v)発光エネルギー等の温度変化の主要因はd-f交換相互作用にある。磁気ポーラロン効果が強いEuSeでは、50Kから0Kの温度区間で、発光エネルギー

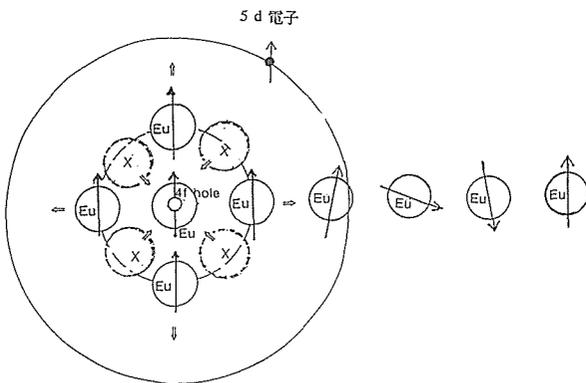


図3.8 格子緩和を持つ光誘起局在磁気ポーラロンの概念図。中心のEuに4f正孔が局在しているため近傍に大きな格子緩和を生ずる。また、d-f交換相互作用により局在スピン系は磁気緩和を起し、励起された5d電子は正孔に束縛された磁気ポーラロン状態を形成する。この様な状態にある5d電子が4f準位に遷移する時、発光が生ずる。概念図では陰イオン(X)は中心のEuの近傍に存在するもののみ描いてあり、残りは簡単のため省略した。中心から離れたEuに対しても一方向は模式的に描いてあるが、他は省略した。格子変移の方向は⇒で示した。

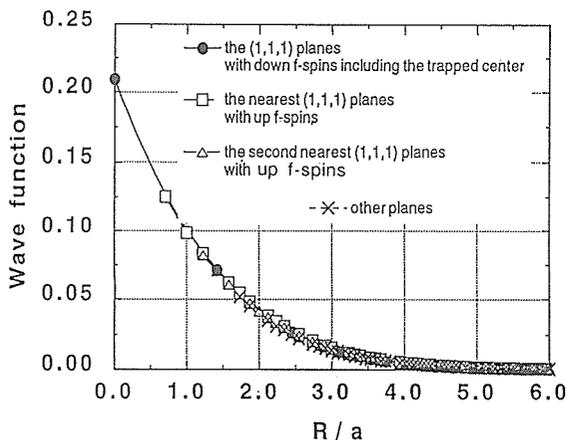
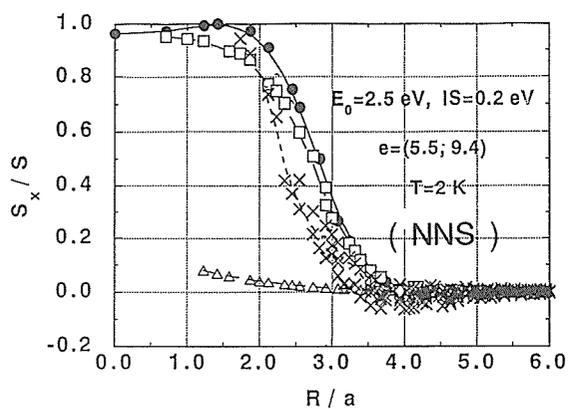


図3.9 計算から得られたEuSe中の光誘起局在磁気ポーラロン状態を示した。上の図は局在スピンの状態で、下の図は励起された電子の状態で、共に束縛中心である4f正孔からの距離の関数として示してある。束縛中心から、半径にして格子定数の2~3倍の球の内部の局在スピンは殆ど強磁性的に揃っているのが見られる。計算に用いたパラメータは、EuSeに対応して、 $m^*/m=0.4$, $IS=0.20$ eVである。

ギーは約0.15eV程度レッドシフトする(図3.10参照)。これに対し磁気ポーラロン効果の弱いEuTeでは、上記温度範囲での発光エネルギーのシフトは一桁小さい。この観測事実も、上記モデルで矛盾なく説明される。

以上から、ユーロピウムカルコゲナイドのルミネセンスは、WachterやNagaevの主張する様な自己局在磁気ポーラロンからの発光ではなく、光励起の際に生成された局在4fホールの周囲に格子変移を持ち、かつ、4fホールに束縛された“光誘起局在磁気ポーロン”を始状態とするモデルで理解出来る事が明らかになった。

尚、この例は、電子を光励起した後の緩和状態から

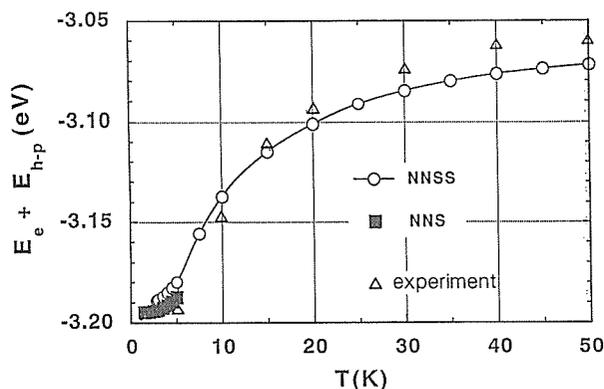


図3.10 計算から求めたEuSeの発光に対応するエネルギーの温度変化を示した。図中に実験値との対応を示したが一致はかなり良い。図3.9と同じパラメータを用いている。

の発光を観測する事により一個の磁気ポーラロン状態を調べる事が出来る事を示している。特に、ユーロピウムカルコゲナイドの4f準位の電子を伝導帯に励起した場合は、4f準位が局在しているため、生成されたホールが局在した1価の正電荷として振る舞い、光励起後の緩和状態は3.2.1で述べた有効電荷1価の不純物状態と等価になる。

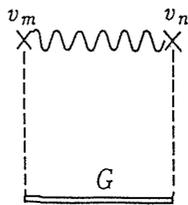
3.4 強磁性半導体の伝導帯の底のエネルギーの常磁性領域に於ける温度変化に関する研究^{9,10)}

磁性を担う局在スピンは、温度の影響下で揺動する。磁気転移点以下では長距離秩序が存在するが、転移点以上では著しい揺動のため長距離秩序が存在しなくなり、特に高温の極限では局在スピンは完全に無秩序状態となる。磁性半導体中の伝導帯電子は、この局在スピンの揺動により散乱されるため、伝導電子のエネルギーは当然温度変化する。この研究では、強磁性半導体の伝導帯の底のエネルギーがこの様な状況下でどの様に温度変化するかを調べた。この温度変化は強磁性半導体のエネルギーギャップの温度変化として現実に観測されている。

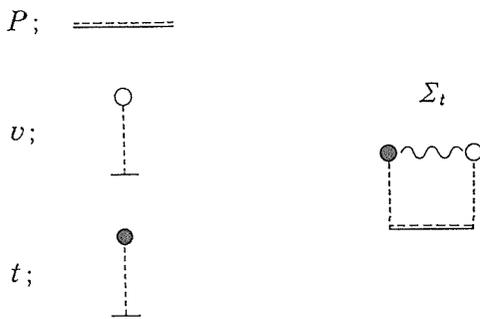
通常の2次の摂動を用いるとキュリー点での伝導帯の底のエネルギーは発散する。²⁸⁾ この発散はキュリー点での帯磁率の発散と密接に結びついている。過去、この発散を押さえるための努力が成されている²⁹⁾が、満足な結果はなかなか得られていない。2次の摂動が発散する事は、無摂動系の取り方が悪いのか、あるいは、摂動項の影響が強く2次の摂動まででは不十分である事を意味する。そこで、高次の項を繰り込む事を考えた。

方法はグリーン関数法を用いた。伝導電子と局在ス

ピンとのd-f交換相互作用による伝導帯の下がり（以下自己エネルギーと呼ぶ）を、d-f交換相互作用の2次まで考慮した。但し、自己エネルギーの伝播関数の部分をゼロ次のグリーン関数を用いると自己エネルギーが虚数部分を持たず、準粒子の寿命が計算出来ないため、伝播関数の部分を繰り返されたグリーン関数を用いた（図3.11参照）。(a)これにより、全てでは無いが、特定のタイプの相互作用に関しては無限次までの摂動を考慮した事になり、同時に寿命の計算も可能になる。自己エネルギーの表式に現われるスピン相関関数には、2体の静的相関関数を用いた。また、スピン相関関数の規格化及び自己エネルギーのk依存性も考慮した。



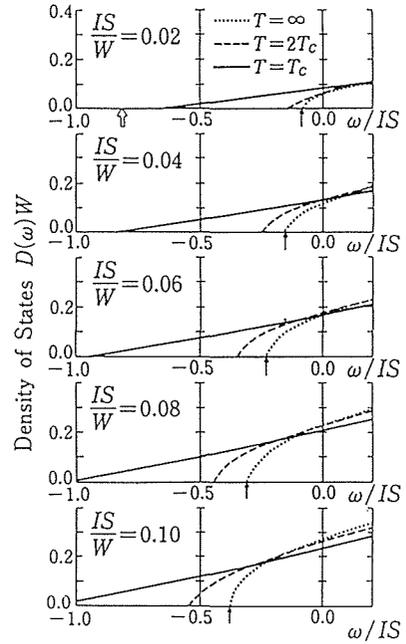
(a)



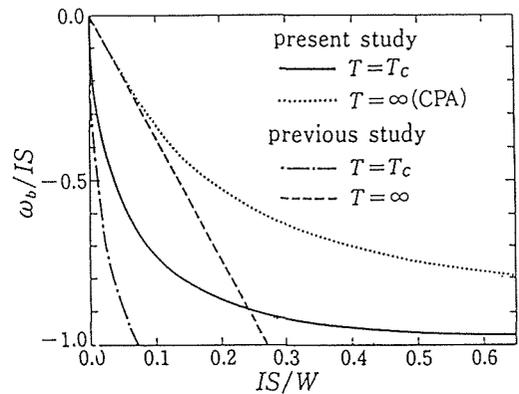
(b)

図3.11 計算に用いた伝導電子の自己エネルギーダイアグラム。(a)は前半に示した方法でのダイアグラム、(b)は後半に示した方法でのダイアグラムである。

この自己エネルギーを用いて計算を行なった処、高温の極限からキュリー点に向かって温度が低下するにつれ、伝導帯の底はエネルギーの低い方に下がる事、下がり具合はキュリー点に近づく程急速である事が示された。勿論キュリー点でのエネルギーの発散は押さえられている。しかし、高温の極限での別の取り扱いであるCPA³⁰⁾との比較で、我々の近似は全バンド幅に対するd-f交換相互作用の割合が0.1以下でのみ、定量的に良い結果を与える事が明らかに成った。また、



(a)



(b)

図3.12(a)に計算から得られた伝導帯バンドの底付近の状態密度を数種類のIS/Wの場合に関し、温度 $T=T_c$, $2 T_c$ 及び ∞ （高温の極限）について示した（ISはd-f交換相互作用の値、Wは全バンド幅である）。 $T=T_c$ では、低エネルギー側に状態密度がテイルを引いているのがわかる。(b)には、d-f交換相互作用のため伝導帯の底が下がる様子を、 $T=T_c$ と温度無限大の極限に対して、 IS/W の関数として示した。図中、previous studyは前半に示した方法で、present studyは後半に示した方法で計算した結果である。

この研究により、キュリー点近傍での状態密度が、バ

ンドの底で無摂動の状態から大きくずれ低エネルギー側にテイルを引く事が示された。この事は、キューリ点近傍での臨界散乱により伝導帯の底の電子が局在化する事を意味している。これらの状況を図3.12に示した。

さて、上記の研究は全バンド幅に対するd-f交換相互作用の割合が0.1以下の狭い領域でのみ定量的に良い結果を与える事が示された。次にこの適応領域の拡張を試みた。そのため、グリーン関数を裸のd-f交換相互作用で展開するのをやめ、各格子点での多重散乱を厳密に取り入れたt行列で展開した。問題は異なった格子間の高次の散乱であるが、現在の処、スピン相関関数の解析的な形は2体の相関関数までしか知られていないうえ、異なった格子間の散乱を厳密に取り入れる事は困難なので、適当なdecouplingにより2体のスピン相関関数を用いて表した。この近似での自己エネルギーダイアグラムは図3.11(b)に対応する。今の処、自己無撞着な解を求めるまでには至っていないが、所謂、平均t-matrix近似に対応した解を得ている(図3.12(b)参照)。高温の極限ではCPAの結果に完全に一致する。理論の適応領域も広がり、全バンド幅に対するd-f交換相互作用の割合が ~ 0.5 までのかなり広い領域にわたって適用可能である事が明らかに成った。

3.5 閃亜鉛鉱型MnTeのバンドギャップの異常な温度変化について¹⁾

II-VI族化合物半導体にMn, Fe, Coなどの2価の磁性遷移金属イオンを加えて、陽イオンの一部を置換した混晶半導体は希釈磁性半導体と呼ばれ、光磁気材料として期待されている。^{31,32)} MnTeは通常ウルツァイト型の結晶構造をとるが、閃亜鉛鉱型希釈磁性半導体 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ の一方の母結晶である閃亜鉛鉱型MnTeがMBE法で電総研で合成され、磁気光学効果の実験の結果、バンドギャップに異常な温度変化を示すブルーシフトが観測された。この研究の目的は、この異常なブルーシフトの原因を理論的に解明する事にある。

解析は、光吸収により閃亜鉛鉱型構造の価電子帯の電子が伝導帯に励起されるとして実行した。伝導帯の底の電子及び価電子帯の頂上の正孔は結晶中に広がっているとし、各々が局在スピンMnとs(p)-d交換相互作用する場合の自己エネルギーを摂動計算した。

理論解析の結果、全ブルーシフト量が0.162eVと電総研での実験値0.145eVと概ね等しい値が得られた。また、図3.13に示す様に、バンドギャップの異常な温度変化は、磁気転移点付近でのMnTeの部分格子

(Mn)の磁気モーメントが2次相転移で予想されるよりも急速にゼロになる異常な温度変化に起因している事、従ってこの物質の磁気転移は通常と異なり、1次転移である可能性が強い事が明らかになった。この解析結果は、中性子解析の結果³³⁾からも裏づけられている。

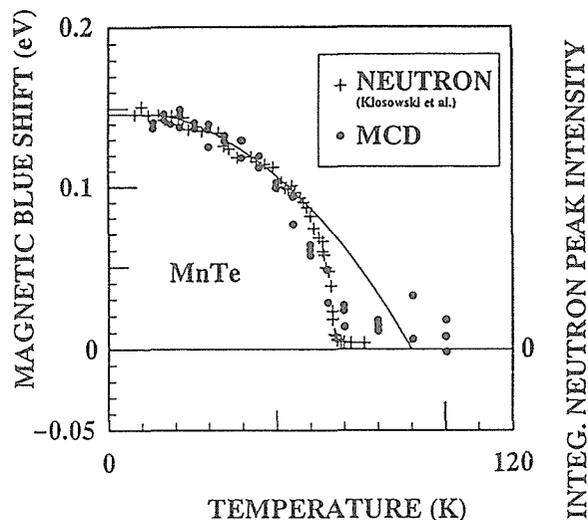


図3.13 閃亜鉛鉱型MnTeのバンドギャップの異常な温度変化と磁気モーメントの温度変化との相関。図中●はバンドギャップの温度変化を、+は中性子回折のピーク強度(転移点以下では、部分格子磁化の2乗に比例する)を示す。実線は $T_c = 90K$ 、 $S = 5/2$ の場合にBrillouin関数から計算された磁化の2乗を示したものである。

3.6 おわりに

以上、磁性半導体中の伝導電子の関与する物性を伝導電子と局在スピンとの相互作用により統一的に説明出来る事を示した。尚、3.2の研究に先立つ、高密度磁気ポーラロンの結晶化に関する研究に関しては文献34-35を参照していただければ幸いである。

最近では、3.5で述べた様な、CdTe, ZnSe等のII-VI族化合物半導体の陽イオンの一部をMn, Fe, Coなどの2価の磁性イオンで置換した希薄磁性半導体が脚光を浴びており、バルク結晶から人工的な超格子までを含めた磁性スピンの関与する物性及びその制御技術の研究が展開されている。³¹⁻³²⁾ 希薄磁性半導体に於てもこの章での議論と同様、正孔および電子と局在スピンの相互作用がこの系の物性にとって本質的に重要な役割を担っている事を示す実験結果が沢山報告されている。さらに、MBE法などによるヘテロ構造、超格子構造などの作成はこれらの物性にメソスコピック

な側面を持ち込み、バルク結晶では期待出来ない量子サイズ効果等の新たな機能発現への期待も持たれている。最近、国内でも、磁性と半導体の性質を融合させたデバイス作成に向けての動きもあり、磁性スピンの関連する分野での基礎及び応用面での新たな展開を期待したい。

参考文献

- 1) As review articles, see, for example, P.Wachter, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by K. A. Gschneider and L.Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1979), Chap.19.
- 2) As recent review articles, see, for example, A.Mauger and C. Godart, Phys. Rep. **141**, 52 (1986).
- 3) 例えば, 増本剛, 対馬立郎, 関沢尚, 清沢昭雄, 日本金属学会会報第10巻, p.113 (1971).
; 増本剛, 寺西映夫, 対馬立郎, 関沢尚, 日本金属学会会報第10巻, p.183 (1971).
- 4) M. Umehara, J. Magn. Magn. Mater. **90-91**, 531 (1990).
- 5) M. Umehara, Phys. Rev. **B41**, 2421 (1990).
- 6) M. Umehara, J. Appl. Phys. **69**, 6028 (1991).
- 7) M. Umehara, Phys. Rev. **B46**, 12323 (1992).
- 8) M. Umehara, Phys. Rev. **B52**, 8140 (1995) .
- 9) M. Takahashi, K. Mitsui and M. Umehara, Phys. Rev. **B48**, 17053 (1993).
- 10) M. Takahashi, K. Mitsui, and M. Umehara, Phys.Rev. **B52**, 16313 (1995).
- 11) K. Ando, K. Takahashi, T. Okuda, and M. Umehara, Phys. Rev. **B46**, 12289 (1992).
- 12) F. Holtzberg, T. R. McGuire, and S. Methfessel, J. Appl. Phys. **37**, 976 (1966).
- 13) J. Vitins and P. Wachter, Phys. Rev. **B12**, 3829, (1975).
- 14) Y. Shapira, S. Foner, N. F. Oliveira, Jr., and T. B. Reed, Phys. Rev. **B10**, 4765 (1974).
- 15) N. F. Oliveira, Jr., S. Foner, Y. Shapira, and T. B. Reed, Phys. Rev. **B5**, 2634 (1972)
; Y. Shapira, S. Foner, N. F. Oliveira, Jr., and T. B. Reed, ibid. **B5**, 2647 (1972).
- 16) T. Kasuya, Proceedings of the 10-th International Conference on the Physics of Semiconductors, p. 243 (1970).
- 17) M. Umehara and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 602 (1972) ; **40**, 340 (1976).
- 18) S. J. Cho, Phys. Rev. **B1**, 4589 (1970).
- 19) P. Streit, Phys. Kondens. Mater.**15**, 284 (1973).
- 20) P. Wachter, CRC Crit. Rev. Solid State Sci. **3**, 189 (1972).
- 21) E. L. Nagaev, J. Magn. Magn. Mater. **110**, 39 (1992) ; Phys. Status Solidi, **B145**, 11 (1988).
- 22) M. Umehara, J. Phys. Soc. Jpn, **50**, 1082 (1981).
- 23) M. Umehara, Phys. Rev. **B39**, 7101 (1989).
- 24) T. Kasuya and A. Yanase, Rev. Mod. Phys. **40**, 684 (1968).
- 25) O. Sakai, A. Yanase and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. **42**, 596 (1977).
- 26) R. Akimoto, Ph D. thesis, Department of Material Physics, Osaka University, Osaka, Japan, 1994.
- 27) R. Akimoto, M. Kobayashi, and T. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 4616 (1994).
- 28) C. Haas, Phys. Rev. **168**, 531 (1968).
- 29) F. Rys, J. S. Helman, and W. Baltensberger, Phys. Kondens. Mater. **6**, 105 (1967).
- 30) A. Rangette, A. Yanase, and J. Kübler, Solid State Commun. **12**, 171 (1973).
- 31) 例えば, 半導体スピン物性の新展開, 東京大学物性研究所だより, 第35巻, 1995年9月, 別冊, p.21.
- 32) 例えば, Extended Abstracts of Symposium on the Physics and Application of Spin-related Phenomena in Semiconductors, 東北大学電気通信研究所, 1995年。
- 33) P. Klosowski, T. M. Giebultowicz, J. J. Rhyne, N. Samarth, H. Luo, and J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. **70**, 6221 (1991).
- 34) M. Umehara, J. Magn. Magn. Mater. **52**, 406 (1985) ; Phys. Rev. **B36**, 574 (1987) ; Phys. Rev. **B39**, 7101 (1989).
- 35) 梅原雅捷, 無機材質研究所研究報告書第74号, p.50 (1993).

4. 固体内結合理論の構築に関する研究

4.1 はじめに

構成元素や格子構造、あるいは欠陥、界面などの存在により物質内の電子構造は多彩に変化し、様々な物理的性質を示すことになる。固体内の化学結合状態・電子構造を解明することは、その物理的性質を理解する出発点である。未知の物質の電子構造を予測することができれば、新物質の設計に対する示唆を与えることができる。第一原理に基づく手法を用いると、経験的に決められるパラメーターを用いずに固体内の電子構造を計算することができ、物質設計という観点から有用である。

第一原理計算手法は1970年代頃から飛躍的に発展してきた。固体に対する計算では、密度汎関数法に対する局所密度近似 [1-3] が広く用いられている。この近似により相互作用する電子系の基底状態の性質を、自己無撞着場中の1電子問題を解くことで計算することが可能になる。計算機の進歩とあわせて、現在までに様々な物質に対して適用され、有用な結果を導いてきた。最近では、Car-Parrinello法 [4] により電子構造計算と分子動力学法とが融合され、非周期系の原子構造の決定や動的性質の計算が可能になった。しかし、第一原理計算手法には改善すべき多くの問題が残されている。その一つは、局所密度近似に含まれる様々な欠陥、例えばバンドギャップの過小評価などである。また、Car-Parrinello法を用いた分子動力学法で扱える原子数、時間スケールには限界がありさらに高速な手法の開発が望まれる。本研究では、これらの点を克服するために電子構造計算手法の開発、改良を行なっている。具体的には、局所密度近似を越える取り扱いとして自己相互作用補正 [7-8] を考慮した計算を試みた。また、並列計算機に適した方法として実空間差分を用いた電子構造計算手法 [12-13] の開発を進めている。

4.2 局所密度近似を越える取り扱い

固体の電子構造を計算するためには、局所密度近似(LDA)[1-3]が広く用いられている。LDAは密度汎関数法に現われる交換相関エネルギーを局所的な電子密度により、

$$E_{xc}[n] = \int d^3r \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

と近似する。この近似の問題点の一つは半導体、絶縁体のエネルギーギャップを過小評価し実験値の0~50%しか再現しないことである。さらに、高温超伝導体の母物質である La_2CuO_4 などの物質では反強磁性相を再現しないことも問題点として指摘されている。これらの問題点の一部は計算精度についてではなく、反強磁性絶縁体を常磁性金属として予言してしまうような質的な欠陥である。したがって、LDAだけですべての物質を扱えると主張することは無謀である。より幅広い物質を信頼して扱えるようにするためには、LDAを越える取り扱いが必要である。

LDAに対する改良手法の一つとして自己相互作用補正(SIC)が考えられている。この補正により、LDAでは有限に残ってしまう自己相互作用が取り除かれ、占有状態の1電子エネルギーが減少する。SICは原子・分子に対して最初に適用され成功を取めた [5]。最近では、遷移金属酸化物に対して適用した結果が報告されている [6, 7]。本研究では、文献7と同じ手法を用いてZnS, ZnSe, ZnTeの計算を行った。

LDAでZnSなどを計算した場合の問題点はバンドギャップの過小評価とともに、Znのd電子から派生するdバンドの位置が実験結果に比べて高エネルギー側にずれていることである。例としてZnSの場合のバンド構造を図4.1に示す。-0.6~-0.7Ryにある分散の

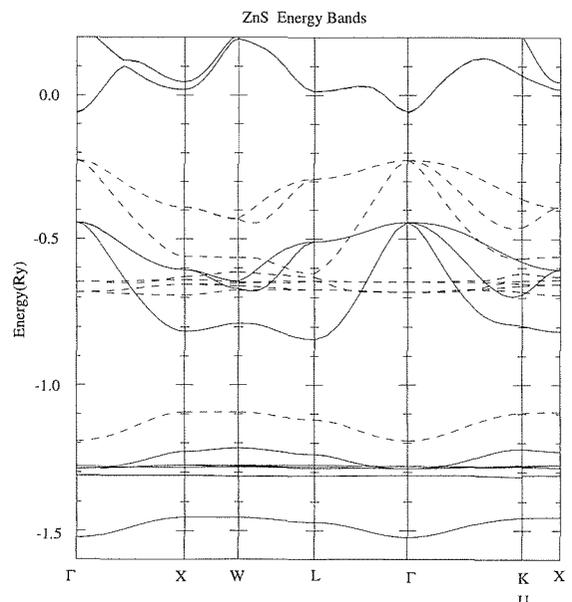


図4.1 ZnSのエネルギーバンド。点線、実線はそれぞれLDA, SICによる結果を表わす。

小さいバンドがZnのdバンドである。その上に位置するバンドはSのp電子から派生したpバンドである。SICを導入すると占有されたバンドが低エネルギー側にずれ、バンドギャップが増加する（図4.1参照）。SICは局在した軌道に対してより強く働くので相対的にdバンドの位置が他の占有バンドに比べて低エネルギー側にずれる。表4.1にバンドギャップと価電子帯

表4.1 自己相互作用補正の効果

| | バンドギャップ(eV) | | | dバンドの位置(eV) | | |
|------|-------------|-----|-----|-------------|------|-----|
| | LDA | SIC | 実験値 | LDA | SIC | 実験値 |
| ZnS | 1.9 | 5.2 | 3.8 | 6.1 | 11.5 | 9.0 |
| ZnSe | 1.1 | 3.9 | 3.0 | 6.6 | 12.1 | 9.2 |
| ZnTe | 1.0 | 3.2 | 2.7 | 7.0 | 13.2 | 9.8 |

の上端を基準としたdバンドの位置をまとめる。この結果によると、バンドギャップは実験値よりも大きな値となってしまいが、LDAに比べると実験値に近い値となっている。dバンドはSICの影響で低エネルギー側にずれ過ぎており、LDA、SICどちらの結果も実験値とは一致しない。SICは導入する軌道の選び方によって結果が変わる可能性もあり、近似的に取りこんだ計算では実験とよい一致を示すという報告もある。今後、軌道の選び方などを再検討する必要がある。

4.3 実空間差分による電子構造計算

4.3.1 はじめに

電子構造を数値計算するうえでの困難の一つは、価電子の波動関数が原子核近傍で振動することである。そのため、原子近傍での基底関数の選び方が重要になる。例えば、LMTO法やLAPW法では原子近傍領域で球対称シュレディンガー方程式を解いて基底を構築する。これらの手法では扱う物質ごとに最適化した基底を用いており最小の基底数で高精度の計算ができる。しかし、基底が原子座標に依存するため原子に働く力の計算が複雑になるという欠点がある。

価電子を扱う別の手法として擬ポテンシャル法がある。この手法では、波動関数はなめらかな関数になり、平面波を基底として計算することが可能になる。この平面波展開法には、計算の収束をカットオフエネルギーだけで制御できることや、原子に働く力やその他の物理量が容易に計算できるという長所がある。しかし、平面波展開法では扱う系に対して周期的境界条件を課す必要がある。そのため、クラスタや表面等の周期性が失われている系を扱う場合でも、仮想的な周期的単位胞を考えなくてはならない。また、平面波展開では

電荷分布やポテンシャルを計算するときには必ず高速フーリエ変換（FFT）が必要になるが、FFTは並列計算機に適した計算手法ではない。これらの欠点を持たない方法として、最近、実空間差分を用いた計算手法が提案されている [9-13]。本研究では、実空間差分を用いた電子構造計算手法の開発に着手した。テスト計算として、簡単な分子を用いて計算速度、精度について調べた。

4.3.2 計算方法

空間を一定間隔hのグリッドで分割し、次のような格子点を考える。

$$\mathbf{r} = (nh, lh, mh), \quad n, l, m = \text{整数}$$

波動関数やポテンシャルなどの物理量はすべて格子点上の値で近似する。シュレディンガー方程式に含まれる微分は

$$-\frac{d^2}{dx^2} f(x) \approx \frac{1}{h^2} \sum_{l=-p,p} a_{l,p} f(x+lh) \quad (4.2)$$

という差分を用いる。各方向の微分に関して近接の2p+1個の値で近似するとh^{2p}まで正しい式になる。

格子点の数は各方向に20分割した場合でも8000個と多量になり、Kohn-Sham方程式を固有値問題として直接解くことは困難である。そこで、逐次近似により全エネルギーを最小化する。最も簡単な手法は

$$\frac{d}{dt} \psi_i(\mathbf{r}) = -\gamma \left[\frac{\delta E_{LDA}}{\delta \psi_i(\mathbf{r})} - \sum_j \psi_j(\mathbf{r}) \epsilon_{ji} \right] \quad (4.3)$$

という一次の運動方程式を数値的に解く方法である（最急降下法）。この方法ではエネルギーが減少する方向に波動関数を時間変化させる。波動関数の高周波成分の変化を正しく記述するためには数値積分するときの時間幅を非常に小さく選ばなくてはならず、そのため多量の反復回数が必要になってしまう。平面波展開の場合には、高周波成分を解析的に扱う手法を用いることにより、大きな時間幅を使うことが可能になるが、実空間での計算ではこの手法は適用できない。そこで、本研究では文献14で提案された

$$m_e \left[\frac{d^2}{dt^2} \psi_i(\mathbf{r}) + \gamma \frac{d}{dt} \psi_i(\mathbf{r}) \right] = - \left[\frac{\delta E_{LDA}}{\delta \psi_i(\mathbf{r})} - \sum_j \psi_j(\mathbf{r}) \epsilon_{ji} \right] \quad (4.4)$$

という式で記述される減衰付きの2階の運動方程式を

用いる。 m_c , γ はそれぞれ仮想的な質量と減衰定数である。これらの定数と時間幅 Δt を最適に選ぶと、この手法は共役勾配法と同程度の速さで収束する [14]。

収束を加速する方法として平面波展開では前処理演算子が広く用いられている。例えば、

$$\hat{P} = \begin{cases} 1 & |G|^2/2 < \lambda_0 \\ \frac{2\lambda_0}{|G|^2} & |G|^2/2 > \lambda_0 \end{cases} \quad (4.5)$$

という演算子を用いると、高周波成分の固有値 ($\sim G^2$) がほぼ一定値になり大きな時間幅を選ぶことができる。この演算子は逆格子空間で定義されているため実空間で直接扱うことはできない。実空間で作用する前処理演算子として次式の平滑化演算子が提案されている [12]。

$$\hat{P}_1 \psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left[(1 + \delta) \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{6} \sum_{r': NN} \psi_i(\mathbf{r}') \right] \quad (4.6)$$

ここで $\sum_{r': NN}$ は、最近接格子点についての和を表わし、 δ は適当な正の定数である。この演算子は (4.5) 式と同様に高周波成分の固有値を減少させるため、大きな時間幅を使うことが可能になる。本研究では (4.6) 式とともに、不完全コレスキー分解を用いた前処理も試みた (詳細については文献13を参照)。この前処理は一般の偏微分方程式を扱う場合に広く用いられているが [15]、電子構造計算には本研究で初めて導入された。

4.3.3 結果

少数分子の構造最適化と動的性質の計算をした。すべての計算に対して本報告書内に説明されている NCPS95 内の最適化擬ポテンシャルを用いた [16]。まず最初に、最適なメッシュ間隔 h を求めるために孤立原子の計算を行なった。例として、C 原子の全エネルギーをメッシュ間隔 h の関数として図4.2に示す。差分の次数をあげるによりメッシュ幅を固定した場合の計算精度は向上する。しかし、ポテンシャルの計算等にはメッシュ点上での数値積分を用いているため、0.05eV程度の精度を得るには $h \leq 0.3(a.u.)$ とする必要がある。そのため、差分の次数は $p=4$ 程度で充分であり、それ以上高次の差分は計算量を増やすだけである。その他の原子に対しても同様の計算を行ない、1原子あたり0.05 eV程度の精度を得るために必要なメッシュ幅としてSi, C, O各原子に対して、

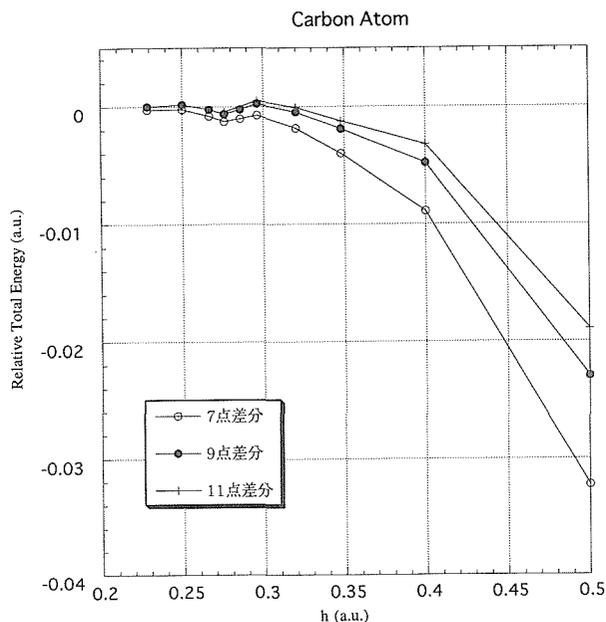


図4.2 炭素原子の全エネルギーをメッシュ幅 h の関数として図示。

11点差分 $h=0.23(a.u.)$ のときのエネルギーを基準とした。

$h=0.5, 0.3, 0.25a.u.$ を得た。分子に対しては含まれている原子によってメッシュ幅を選んだ。

前処理による収束の加速を調べるために、 C_2 分子の全エネルギーを様々な方法で計算した。収束の様子を図4.3に示す。単純な最急降下法では1000回以上の

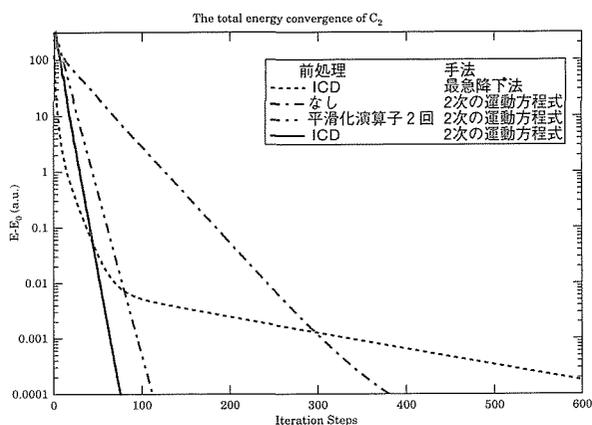


図4.3 炭素分子に対する全エネルギーの収束の様子

反復計算が必要になり実用的ではない。前節で説明した2次の運動方程式を用いると、反復回数は減少し400回程度になる。前処理演算子を用いるとさらに収束を加速することができる。平滑化演算子を2度使用した場合には収束までの回数は100回程度になり、不完全コレスキー分解を用いると80回程度の反復で十分である。この結果より、ワークステーションなどには不完全コレスキー分解が最適であり、スーパーコンピュータや並列計算機の場合にはベクトル化、並列

化の容易さから平滑演算子も有効であると考えられる。

(2原子分子)

最も簡単な例として2原子分子C₂, O₂, COを扱った。計算によって得られた凝集エネルギーとボンド長を表4.2にまとめる。ボンド長については実験値とよ

表4.2 2原子分子の凝集エネルギー(eV)とボンド長(a.u.)

| | 凝集エネルギー | | | ボンド長 | | |
|----------------|---------|------|-------|------|------|------|
| | 計算値 | 文献10 | 実験値 | 計算値 | 文献10 | 実験値 |
| C ₂ | 7.3 | 7.3 | 6.32 | 2.34 | 2.29 | 2.34 |
| O ₂ | 7.6 | 7.5 | 5.21 | 2.25 | 2.29 | 2.29 |
| CO | 13.1 | 11.1 | 11.24 | 2.11 | 2.24 | 2.14 |

い一致を示す。凝集エネルギーについては実験値に対して大きすぎるが、この不一致はLDAの欠陥として広く知られている。文献10の値とはC₂, O₂に関して一致しており、COに関する不一致は文献10で用いられているメッシュ幅が大きすぎるためと思われる。

(3原子分子)

3原子分子の場合には2原子分子と異なりボンド角という要素が加わるため、直交グリッドの影響が顕著に現われると考えられる。Si₃, C₃, Si₂Cに関して計算した結果を表4.3にまとめる。これらの分子では、

表4.3 3原子分子の構造最適化

| | Si ₃ | | C ₃ | | Si ₂ C | |
|------|-----------------|------|----------------|-------|-------------------|-----|
| | ボンド長(a.u.) | 角度 | ボンド長 | 角度 | ボンド長 | 角度 |
| 計算結果 | 4.08 | 78.9 | 2.43 | (180) | 3.18 | 116 |
| 文献17 | 4.14 | 78.8 | 2.46 | 180 | | |
| 文献18 | 4.15 | 80.6 | | | 3.24 | 118 |
| 実験値 | | | 2.42 | 180 | | |

価電子数が等しいにも関わらず、ボンド角は物質によって異なる。計算によるとSi₃では78.9度、Si₂Cでは116度になった。これらの値は実験値や他の理論計算値と一致している。

C₃の場合には構造最適化を行うとボンド角130度程度で終了した。その後、ボンド角を固定して全エネルギーの計算を行うと、ボンド角180度の場合が最も安定になった。しかしボンド角130~180度の構造のエネルギー差は0.001eV程度であり、本研究の計算精度では180度の構造が最も安定であると断言することはできない。ボンド角130~180度までのエネルギー差が非常に小さいことはHartree-Fock近似の結果とは矛盾しないが、文献17のLDAの結果とは矛盾している。この違いが文献17で用いた基底関数の問題か、本研究で使用した擬ポテンシャルによるものであるかは、現在のところ不明である。

(動的性質)

分子力学のテストとしてCO₂を扱った。平衡位置よりわずかに変位させた状態を出発点としてヘルマン・ファインマン力によって原子を動かした。図4.4にシミュレーション中の電子系のエネルギーと原子核

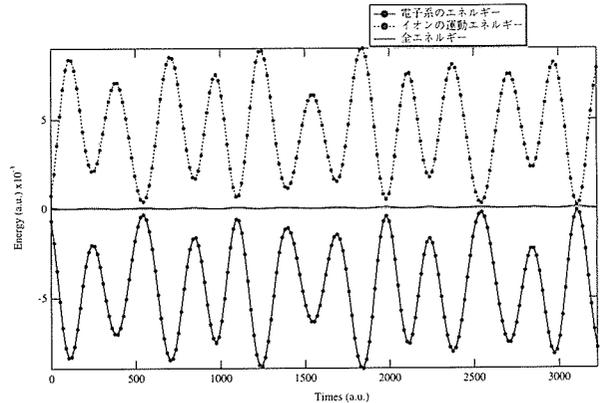


図4.4 二酸化炭素に対する分子力学の結果。円つきの実線、破線はそれぞれ電子系のエネルギーとイオンのエネルギーを表わす。ゼロエネルギー近傍の実線は全エネルギーを示す。

の運動エネルギーを示す。この図からわかるように電子系と原子核のエネルギーの和は一定に保たれており、エネルギー保存則を満足している。得られた原子座標の時間発展よりCO₂の3つの基準モードに対応する基準座標の時間発展を図示すると、それぞれの固有振動数で振動していることがわかる(図4.5)。この図より振動数を見積もると表4.4に示した値となり、

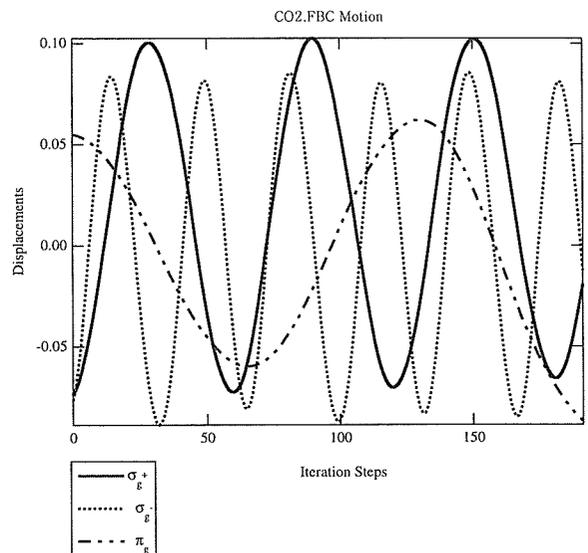


図4.5 二酸化炭素の基準座標の運動

実験値、他の計算値とほぼ一致している。もちろん単に分子振動の振動数だけならこのような計算をしなく

でも、より簡単な計算で求めることができる。この結果は実空間差分を用いても原子に働く力を精度よく計算できることを示すものである。

表4.4 CO₂の分子振動数 (cm⁻¹)

| | π_u | σ_g^+ | σ_g^- |
|------|---------|--------------|--------------|
| 計算値 | 621 | 1300 | 2376 |
| 文献11 | 663 | (1379,1456) | 2355 |
| 実験値 | 673 | (1288,1388) | 2349 |

4.4 まとめ

電子構造計算手法に関して、LDAの改良と計算手法の高速化という観点から研究を行った。LDAを越える取り扱いですべての問題に対して万能な手法は今のところ存在せず、今後の研究が必要である。

計算手法の高速化の一つとして、並列計算に適した実空間差分を用いた手法を取り入れた。特に、2次の仮想的な運動方程式と前処理演算子を組み合わせることにより、実用的な逐次近似計算手法を構築した。分子の構造最適化と動力学を行った結果によると、この手法を用いて他の方法と同程度の精度の計算ができることが示された。今後、並列計算機に向けてプログラムを書き換える予定である。さらに、本研究で用いた一様な格子点の代わりに曲線座標を用いた空間分割が可能であり [19]、また、最近注目を集めているオーダ-N法 [20] を実空間差分に応用することも可能と考えられており、今後の研究課題である。

参考文献

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
 [2] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
 [3] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. of Mod. Physics 61, 689 (1989).
 [4] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985).

- [5] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B23, 5048 (1981).
 [6] A. Svane and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett.65, 1148 (1990).
 [7] M. Arai and T. Fujiwara, Phys. Rev. B51, 1477 (1995).
 [8] S. Kobayashi, M. Arai, and T. Fujiwara, Phys. Rev. B52, R13718 (1995).
 [9] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, and Y. Saad, Phys. Rev. Lett. 72, 1240 (1994).
 [10] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, and Y. Saad, Phys. Rev. B 50, 11355 (1994).
 [11] J. R. Chelikowsky, X. Jing, K. Wu, and Y. Saad, preprint.
 [12] T. Hoshi, M. Arai, and, T. Fujiwara, Phys. Rev. B 52 R5459 (1995).
 [13] M. Arai, in Modeling and Simulation for Material Design, p90 (Proceeding of International Workshop on Computer Modelling and Simulation for Material Design, 1996).
 [14] F. Tassone, F. Mauri, and R. Car, Phys. Rev. B 50 10561 (1994).
 [15] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teulkosky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, 1986).
 [16] K.Kobayashi, in Modeling and Simulation for Material Design, p96 (Proceeding of International Workshop on Computer Modelling and Simulation for Material Design, 1996).
 [17] R. O. Jones, J. Chem. Phys. 82, 325 (1985)
 R. O. Jones, J. Chem. Phys. 82, 5078 (1985).
 [18] G. H. F. Diercksen, N. E. Grüner, J. Oddershede, and J. R. Sabin, J. Chem. Phys. 117, 29 (1985).
 [19] F. Gygi and G. Galli, Phys. Rev. B 52, R2229 (1995).
 [20] F. Mauri and G. Galli, Phys. Rev. B 50, 4316 (1994).

5. 新しい無機イオン交換体のデザインおよび合成の研究

5.1 はじめに

原子力発電廃液に含まれる放射性塩化物イオンやヨウ化物イオン、写真現像液中に含まれるヨウ化物イオン、各種産業廃液に含まれるハロゲン化物イオン、各種薬品に含まれる不純物ハロゲン化物イオンやその他の陰イオンなど、近年、特別な環境下に有る各種の陰イオンを除去する必要性が高まって来ている。地球環境の保全が世界共通の重要問題として認識されるにつれ、このような問題は将来ますます重要になるものと思われる。

これら有害な元素を除去するために用いられる物質がイオン交換体である。イオン交換体の材質としては、様々なものが研究されたり、実用化されたりしている。これらは母体の種類により有機イオン交換体と無機イオン交換体とに分かれる。イオン交換樹脂などは有機イオン交換体で、ケイ酸質交換体であるゼオライトなどは無機イオン交換体である。

無機イオン交換体は有機イオン交換体の持たない特性、例えば、イオン選択性(特定のイオンに対してのみ有効に作用する特性)、耐熱性、耐放射線性などを有し、苛酷な条件下での使用に適している。

この10年、新しい無機陰イオン交換体の合成やこれを利用して各種のイオンを除去する研究は少しずつ盛んになって来ている。しかし、イオン交換反応の研究例は陽イオンを対象にしたものが圧倒的に多く、陰イオンを対象にした無機イオン交換体の研究例は少ない。

陰イオンに対してイオン交換性を有する無機化合物としてはハイドロタルサイトや各種含水酸化物など、いくつかの化合物が知られており、そのうちの一部のものは既に実用化されている。これらの陰イオン交換体ではこれを構成している水や水酸基が交換反応に関与している。しかし、その各のイオン交換反応の機構については必ずしも明らかにされているわけではない。

無機陰イオン交換体についての研究例が少ない理由の一つは水や水酸基をその組成中に含む化合物の数が限られている事に有る。しかも、そのうえ、そのような化合物が陰イオンに対してイオン交換性を示し、かついろいろな条件下で安定に存在できることが必要で、このような条件を満足する化合物の数はさらに限

られている。

未知物質探索センターでは、このような困難な状況を打破すべく、新しい無機陰イオン交換体の探索と創製に関する研究をセンター発足と共に開始した。

第五章では、これまで行ってきた「新しい無機陰イオン交換体のデザイン及び合成に関する研究」についての研究成果の概要について述べる。本研究においては、ハロゲンイオンと容易に反応するか、あるいはイオン交換を行い、かつ、熱的にも化学的にも安定な固体化合物を形成する材料を探索、創成して、各種条件下で、それらイオンとの反応性について調べるとともに、反応のメカニズムを明らかにする。

研究対象物質として、ビスマス酸化物およびその関連物質を重点的に取り上げた。これらの化合物の中にはハロゲンイオンとよく反応し、水溶液に対して溶解度が低く又耐熱性も非常に高いものが有り、イオン除去材としての有用性が期待できる。又、これらの化合物は無機材質研究所において長年にわたって研究されて来た物質であり⁽¹⁾⁽²⁾、我々はその特性や取り扱いについてよく知っており、本課題を遂行するに当たり、過去の経験を大いに活用できるからである。

5.2. Bi₂O₃によるヨウ化物イオンの除去に関する研究

5.2.1 はじめに

酸化ビスマス (α -Bi₂O₃) をイオン交換体として利用して LiI, NaI, KI, NH₄I などの水溶液中のヨウ化物イオンと反応させて、固体化合物を生成し、ヨウ化物イオンを固化する研究を行った。酸化ビスマスとヨウ素との予想される化合物としてはこれまで五種類報告されており^{(3) (4) (8)}, α -Bi₅O₇I, β -Bi₅O₇I, Bi₇O₉I₃, Bi₄O₅I₂, BiOI である。これらの化合物の中で, α -Bi₅O₇I が最も安定であり, 例えば熱分解温度は 500℃ 以上であり⁽⁴⁾, 水に対する溶解度も極めて低い⁽⁵⁾。したがって, 本研究の目的は, 溶液中のヨウ化物イオンを酸化ビスマスと反応させて α -Bi₂O₃ 単一相にするための条件を明らかにすることである。なお, β -Bi₅O₇I は最初の報告者⁽⁶⁾ 以外にその存在を確認されていない。又, 今後, 特に断らない限り α -Bi₅O₇I を単に Bi₅O₇I と記す。

5.2.2 結果と考察

酸化ビスマスを用いたヨウ化物イオンの除去に関する研究はカナダの研究者によっても進められたが, 彼らの方法にはいくつかの大きな欠点がある。彼らは酸化ビスマスとヨウ化ナトリウム溶液中のヨウ化物イオンとを反応させたが, ヨウ素イオンが低濃度の時のみ ($< 5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$), 単一相 Bi₅O₇I が生成する。これより高濃度になると, 他の化合物も生成するようになる。除去材である酸化ビスマスの表面に Bi₅O₇I の結晶核を反応前に作っておかないと, 反応率が非常に低い。どこの会社の作った酸化ビスマスを用いるかによって反応性が著しく異なり, ほとんど反応しないものも有り, その原因は不明である, などと報告している⁽⁷⁾。

これに対して, 本研究では次のような結果を得た^{(9) (10)}。要約すると, 反応に関与する酸化ビスマスのグラム分子数とヨウ化物イオンのグラムイオン数との比をコントロールする事によって, ヨウ化物イオンの濃度に関係なく, 生成物を Bi₅O₇I, 単一相にすることができた。高濃度ヨウ化物イオン ($> 5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) にして上記の反応を行うと, 核形成は容易に行われ, 反応前に酸化ビスマスの結晶の表面に Bi₅O₇I の核を作らなくても高い反応率を示す。水溶液中で酸化ビスマスとヨウ化物イオンが反応する際, 共存する陽イオンの種類も生成物の決定に影響を与える。例えば, ヨウ化アン

モニウム溶液中では Bi₅O₇I の単一相が出来ない, などである。

以上の内容について更に詳しく知りたい方は付記したある文献を参考にされたい。

5.2.3 反応性の向上について

本研究においてはさらに, 酸化ビスマスとヨウ化物イオンとの反応性がその製造法(会社)の違いによって著しく異なる原因を明らかにし, 反応性を向上させる方法の開発を試みた。これについては学会で既に発表しているが⁽¹¹⁾, 論文発表をしていないので少し詳しく述べる。

国内のメーカー三社 (A, B, C) と外国のメーカー二社 (D, E) の酸化ビスマスを用いて反応性の違いを調べてみた。実験は, 酸化ビスマス (255mg) を 0.2 mol dm^{-3} のヨウ化ナトリウム水溶液 (1 ml) に分散させ, 50℃ で 48 時間反応させて, 溶液中に残留するヨウ化物イオンの量を比較した。結果を表 5.1 の a に示してある。それによると, それぞれの反応性には大きな違いがあり, 純度が高いから反応性が高いとは限らないことがわかる。このことは, 無機薬品の純度表示に通常含まれていない不純物, 例えば無機陰イオンや有機化合物が反応を妨害している可能性を示唆している。

表 5.1 酸化ビスマスの純度、反応性及び加熱による重量減少

| 会社名 | 純度 (%) | a (%) | b (%) | c (%) | d (%) |
|-----|--------|-------|-------|-------|-------|
| A | 99 | 0.6 | -0.4 | 4.7 | 2.9 |
| B | 99 | 48.9 | -1.1 | 7.1 | 1.0 |
| C | 99.999 | 82.0 | -4.3 | 3.6 | 1.8 |
| D | 99.999 | 2.0 | -0.1 | 1.1 | 2.9 |
| E | 99.9 | 1.1 | -0.2 | 0.7 | 1.6 |

そこで, 原料試薬を加熱して, その重量変化を熱天秤を用いて調べた。結果を表 5.1 の b に示す。この結果から, 特に反応性の悪い B 社及び C 社のものが 350℃ ~ 550℃ で大きな重量減少を示す事が明らかになった。図 5.1 に C 社の酸化ビスマスについて測定した熱重量分析曲線を示してある。純粋な酸化ビスマス

は加熱によって重量変化を示さないから、この重量減少は原料に含まれていた不純物の放出を示しているものと推察される。

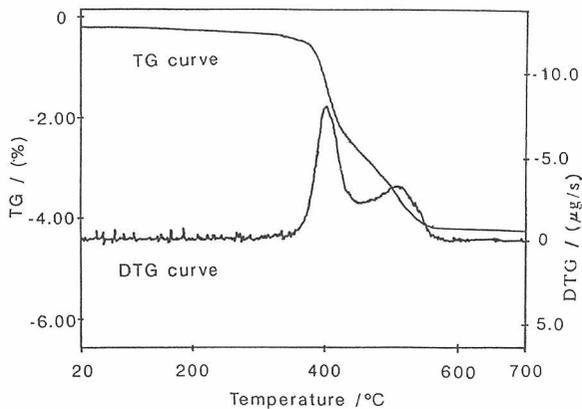


図5.1 酸化ビスマス(C社)の熱重量分析曲線

そこで、この放出される物質の同定を質量分析装置を用いて行った。その実験結果を図5.2に示す。この

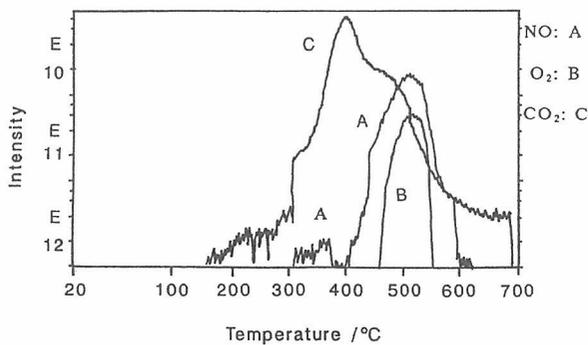


図5.2 酸化ビスマス(C社)の質量分析曲線

実験の結果から、放出された不純物はCO₂ガスであることが分かる。

以上の実験結果から、一部の酸化ビスマスには不純物として、かなりの量のCO₃²⁻イオン又はCO₂分子が含まれていると結論づけることが出来る。

この不純物を加熱によって除去できることも明らかになったので、それぞれの会社の酸化ビスマスを空气中で2時間加熱して、これを用いてヨウ化物イオンとの反応性を調べてみた。その結果を表5.1のcに示す。表5.1のaに示した、未処理の原料を用いて反応性を調べた実験結果に比べると、特にB社及びC社の場合に、反応性が著しく増したことが分かる。一方、A社の場合には逆に反応性が低下したが、これは原料が加熱によって多少焼結して、反応できる結晶の表面積が減少したためと思われる。そこで、これらの熱処理した酸化ビスマスを乳鉢でよく粉砕して細かくしたものをを用いて、ヨウ化物イオンとの反応性を調べた。その

結果を表5.1のdに示してある。それによると、どの酸化ビスマスも、メーカーによる差をほとんど示さず、しかも高い反応性を示していることが分かる。

次に、CO₃²⁻イオンがどのようなメカニズムで酸化ビスマスとヨウ化物イオンとの反応を妨害しているのかを考察した。Bi₅O₇I結晶の走査型電子顕微鏡(SEM)による写真を図5.3に示してあるが、この結



図5.3 Bi₅O₇I結晶のSEM写真

晶は針状であり、どの原料から合成されても同じ形状になる。また、図5.4に、原料にした酸化ビスマス(E社のもの)の結晶のSEM写真を示す。さらに、こ

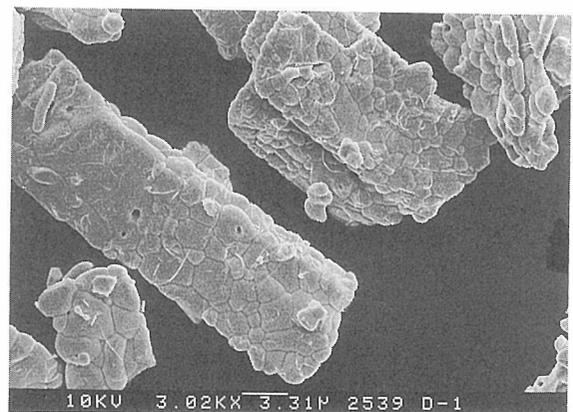


図5.4 E社のBi₂O₃結晶のSEM写真

の酸化ビスマスが溶液中のヨウ化物イオンと反応を始めた初期の段階でのSEM写真を図5.5に示してあるが、酸化ビスマスの一部が溶液中のヨウ化物イオンと反応して、酸化ビスマス結晶の表面から針状結晶(Bi₅O₇I)となって溶液中へ成長して行く様子が捕らえられている。Bi₅O₇Iの成長と共に、原料の酸化ビスマスは消耗されて行く。このとき、もし原料中にCO₃²⁻イオンが不純物として含まれていれば、反応の進行と共に溶液中に放出される。溶液中のCO₃²⁻イオ

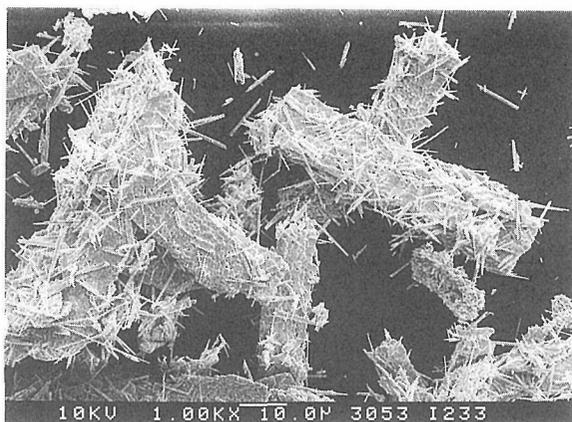


図5.5 反応開始初期段階でのE社の Bi_2O_3 結晶のSEM写真

ンは酸化ビスマスと容易に反応して化合物、 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ を形成する⁽¹²⁾。この事は反応前後の固体の粉末X線回折による同定によっても確かめられた。この化合物は水溶液中で安定でヨウ化物イオンとも反応しない。形状は板状であるため酸化ビスマスの表面を覆いやすい。酸化ビスマスの表面がこの結晶で覆われてくると、内部の酸化ビスマスは溶液中のヨウ化物イオンと接触することが困難となるので反応は進まなくなる。また、最初から原料中に $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 化合物として含まれている場合には、終始反応に関与しないし、最初に原料の表面を覆っていれば、その原料の反応性は著しく落ちる。図5.6に反応性の最も低かったC社の酸化ビスマスのSEM写真を示してあるが、酸化ビスマスの表面は $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 結晶に覆われている。これを加熱処理し

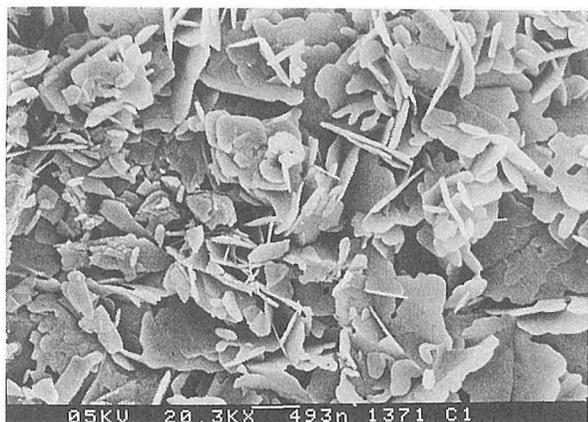


図5.6 C社の Bi_2O_3 結晶のSEM写真

た結晶のSEM写真を図5.7に示してある。表面を覆っていた $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ の結晶が分解によって消滅している

のが分かる。このような状態になれば反応を妨げるものがなく、反応性は増す。また原料の酸化ビスマスの粒径は小さいほど、内部に取り残される未反応の酸化ビスマスの量が少なくなり、反応効率が増すものと思われる。

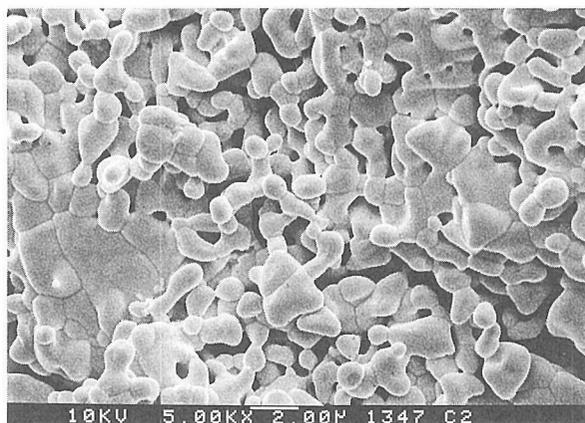


図5.7 熱処理後のC社の Bi_2O_3 結晶のSEM写真

5.2.4 まとめ

以上、酸化ビスマスの反応に関する本研究の成果を水溶液中に存在する放射性ヨウ化物イオンに応用すると、溶液中のヨウ化物イオンが低濃度の場合には、これを濃縮することによって液体の体積を百分の一以下にすることが出来るため、従来技術に比べて反応容器を極めて小型にすることができ、又、その労力も大幅に短縮出来る。

又、酸化ビスマス中に CO_3^{2-} イオンあるいは CO_2 分子が不純物として含まれている場合には、反応性が低下するので、酸化ビスマスを予め加熱処理することによって取り除く必要がある。そして、加熱処理後、原料を粉碎して微細な粉末として用いると、反応性を著しく高めることが出来る。

参考文献

- (1) 「複合ビスマス酸化物に関する研究」
科学技術庁 無機材質研究所 研究報告書
第23号 (1980)
- (2) 「酸化ビスマスに関する研究」
科学技術庁 無機材質研究所 研究報告書
第54号 (1988)
- (3) A. M. Klimakov, A. Popovkin and A. Novoselova, Russ. J. Inorg. Chem., **19** (1974) 1394
- (4) V. Krämer, J. Therm. Anal., **16** (1979), 295
- (5) P. Tayler and V.J. Lopata, Can. J. Chem., **64** (1986), 290

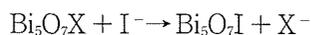
- (6) J. Ketterer, E. Keller and V. Krämer, *Z.Kristallogr.*, **172** (1985), 63
- (7) P. Tayler, D. D. Wood and V. J. Lopata, AECL-1988, AECL-9554
- (8) 小玉博志, 日本化学会第62秋季年会予行集 3D501, (1991)
- (9) 小玉博志, 第四回原子力先端国際シンポジウム講演予行集, (1991)
- (10) H. Kodama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65** (1992), 3011
- (11) 小玉博志, 堤 政幸, 日本化学会第63春季年会講演予行集, 大阪, 1992年3月
- (12) P. Taylor, S. Sunder and V. Lopata, *Can.J.Chem.*, **62** (1984), 2863

5.3 新化合物 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の合成とイオン交換特性に関する研究

5.3.1 はじめに

前節に述べた方法は化学反応を利用して溶液中に含まれるヨウ化物イオンを選択的に除去しようとする試みであるが、この節では除去すべき陰イオンの種類を特定して、これに有効な新しい陰イオン交換体の材料設計を行い、イオンの除去と固定化を同時に行なったので、この方法について述べる⁽¹⁾。

I^- イオンとイオン交換反応を行うことによって、生成物が $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ になるようなイオン交換体をデザインすると、その組成は $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{X}$ (Xは一価の陰イオン)になる。Xがイオン交換可能であれば、次式で示される反応を期待出来る。



X^- のイオン半径は I^- のそれよりも大きいか等しいことが望ましい。そうでなければこの反応が起こりにくいか、一度反応しても再び逆反応することが予想される。

Xとして考えられるイオンの種類は限られている。予備的実験で検討した結果、 $\text{X} = \text{NO}_3^-$ の化合物、 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ を合成することに成功した。

5.3.2 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の合成

【熱分解法による合成】

$\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の合成は市販の試薬である塩基性硝酸ビスマス $4\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot \text{BiO}(\text{OH})$ 又は硝酸ビスマス五水和物、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を出発原料として、加熱時間と温度をコントロールしながらこれを熱分解することによって成功した⁽²⁾。実験的には、 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ を合成するのに必要な加熱温度範囲を予備的実験で特定することから始めた。その手順を塩基性硝酸ビスマスの熱分解の実験で示す。

最初に塩基性硝酸ビスマスを室温から700℃までアルゴン雰囲気中にて加熱して、完全に分解した。この熱分解の様子をTG-DTA/MS (熱重量-示差熱分析/質量分析)の同時分析装置によって観察した。結果を図5.8と図5.9に示す。図5.8はTG-DTG曲線である。この図が示すように、塩基性硝酸ビスマスの分解は約80℃付近から始まる。分解は徐々に進むが、途中七つの分解ステップを経て、約630℃で終了した。図5.9は、最初の三つのピークがすべて H_2O の分解成分を含んでいることを示している。

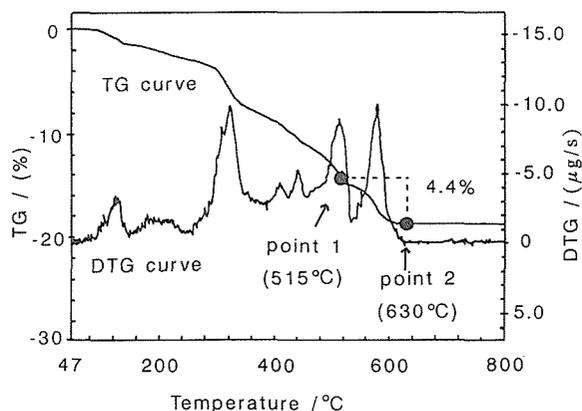


図5.8 塩基性硝酸ビスマスのTG-DTG曲線

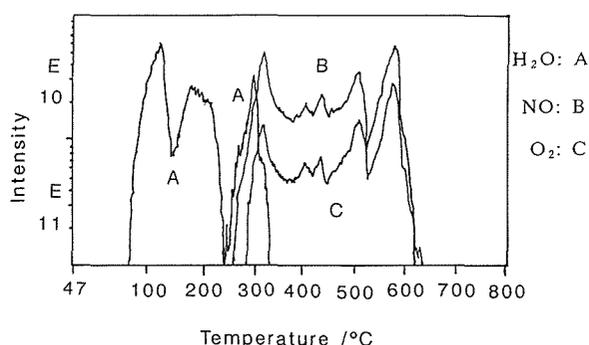
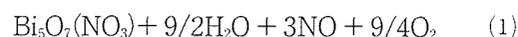
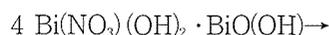


図5.9 塩基性硝酸ビスマスの熱分解の際の質量分析曲線

以上の実験結果から、 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の合成に適した加熱温度は350℃より高温が望ましいと結論づけられる。なぜなら、この温度範囲では、 H_2O や OH などを含まないからである。

次に、加熱に適した上限温度を求めた。塩基性硝酸ビスマスの熱分解を進めると、最終生成物は $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ になる。分解の途中で $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ が生成され、加熱を続けると、これが分解して最終的に $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ になると仮定すると、塩基性硝酸ビスマスの熱分解を次の二つの反応に分けて記述出来る。



式から、 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ が熱分解して Bi_2O_3 になると4.4 wt%の重量減少を伴うと計算出来る。図5.8の点1と

点2の間で、この重量減少が観察される。点1の温度は515℃であることから、これより低い温度での加熱がBi₅O₇(NO₃)の合成に適していると結論づけられる。

以上の実験結果から、塩基性硝酸ビスマス熱分解によってBi₅O₇(NO₃)を合成するのに最も適した温度範囲は350～515℃であると結論づけられる。つまりこの範囲に含まれる温度で、どのくらいの時間加熱すれば純粋なBi₅O₇(NO₃)を得られるか検討すればよい。

結論的には、400℃、425℃、450℃の各温度で塩基性硝酸ビスマスを加熱したとき、どのくらいの加熱時間で純粋なBi₅O₇(NO₃)が得られるか実験した結果を表5.2に示す。

表5.2 塩基性硝酸ビスマスからBi₅O₇(NO₃)を合成するのに最適な実験条件

| 加熱温度(℃) | 加熱時間(hr) |
|---------|----------|
| 400 | 24 - 48 |
| 425 | 19 - 24 |
| 450 | 4 - 6 |

得られたBi₅O₇(NO₃)はうすい黄色の粉末で、良く結晶化しており、そのままイオン交換反応に使用出来る。この結晶のSEM写真を図5.10に示す。

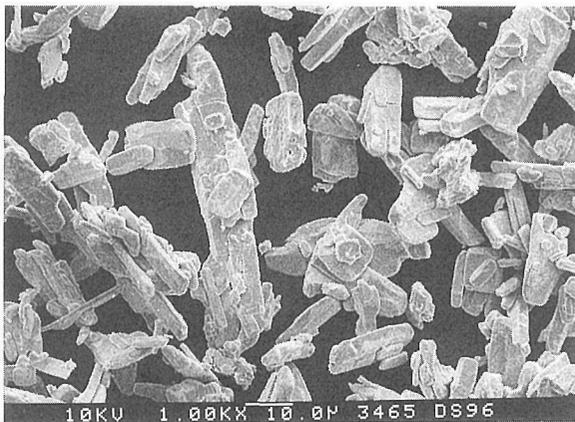


図5.10 塩基性硝酸ビスマスの熱分解によって得られたBi₅O₇(NO₃)結晶のSEM写真

硝酸ビスマス五水和物を出発原料とする合成実験においても、塩基性硝酸ビスマスに対して行ったのと同様の方法で熱分解に適した温度範囲を求めた。得られた温度範囲は230～445℃であった。この温度範囲で、詳細な実験を行い、表5.3の結果を得た。得られたBi₅O₇(NO₃)は黄色のかたく焼結した塊で、このままの形状では交換反応に適さない。

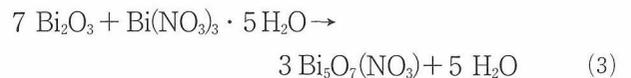
表5.3 硝酸ビスマス五水和物からBi₅O₇(NO₃)を合成するのに最適な実験条件

| 加熱温度(℃) | 加熱時間(hr) |
|---------|-----------|
| 400 | 27.5 - 40 |
| 425 | 5 - 10 |
| 450 | 2 - 3.5 |

【水熱法による合成】

化合物、Bi₅O₇(NO₃)を水熱法によって合成することに成功した⁽³⁾。出発物質には二種類の試薬を用いた。一つは酸化ビスマスと硝酸ビスマス五水和物をモル比、7：1で混合した試薬であり、もう一つは酸化ビスマスと塩基性硝酸ビスマスをモル比、15：2で混合した試薬である。いずれの場合にもBiと(NO₃)のモル比は5：1となり、生成物の組成を満足する。各の実験においては出発物質に純水又は硝酸カリウム溶液を加えて、白金カプセルに封入した。さらにこれを高压容器に入れて、50～500℃で一定時間加熱し、反応させた。

最初の原料を用いた反応は次式で表される。



この反応を利用した合成実験の結果を表5.4に示す。この実験では純水を用いて24時間加熱した。表5.4から明らかなように、この条件下では200℃以上

表5.4 反応(3)を利用した水熱法による合成実験の結果

| 反応温度(℃) | 反応生成物 |
|---------|---|
| 50 | 未反応物 + 不純物 |
| 100 | 未反応物 + 不純物 |
| 150 | 未反応物 + 不純物 |
| 200 | Bi ₅ O ₇ (NO ₃) |
| 300 | Bi ₅ O ₇ (NO ₃) |
| 400 | Bi ₅ O ₇ (NO ₃) |
| 500 | Bi ₅ O ₇ (NO ₃) |

の温度で加熱すると純粋なBi₅O₇(NO₃)が得られる。

加熱時間を24時間に設定する必要は無く、反応終結に必要な最小時間は反応温度によって異なる。表5.5と表5.6に示すように、例えば200℃では最小24時間必要なのに、350℃では僅か1時間で良い。そして150℃以下の温度では長時間(21日間)加熱してもBi₅O₇(NO₃)は全く生成しない。

表5.5 反応(3)を利用した水熱法による合成実験の結果 (温度を200℃に保った場合)

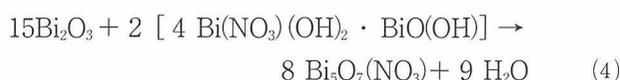
| 反応時間 (hr) | 反応生成物 |
|-----------|--|
| 2 | $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3) + \text{u. p}$ |
| 8 | $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3) + \text{u. p}$ |
| 24 | $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ |

u. p : unknown phase

表5.6 反応(3)を利用した水熱法による合成実験の結果 (温度を300℃に保った場合)

| 反応時間 (hr) | 反応生成物 |
|-----------|--------------------------------------|
| 1 | $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ |

第二の原料を用いた反応は次式で表される。

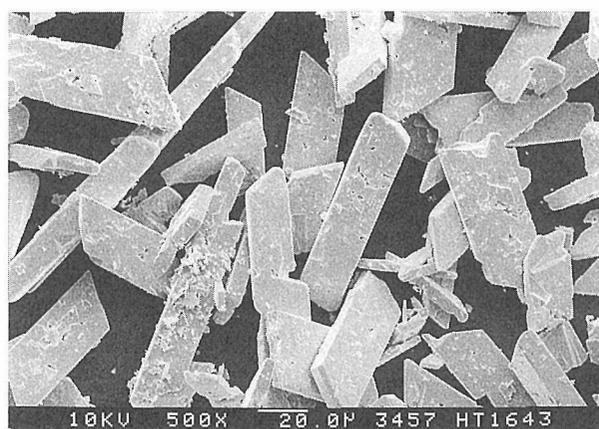


この反応を利用した合成実験の結果を表5.7に示す。この実験でも溶液には純水を用いて、24時間加熱した。表5.7から明らかのように、この場合には純粋な $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ を合成するためには300℃以上で加熱することが必要であり、この温度は最初の原料を用いた場合に比べて100℃高い。しかし、加熱時間を長くすることによって、この温度を下げるができる。例えば200℃で8日間加熱すると、ほぼ純粋な $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ が生成する。

表5.7 反応(4)を利用した水熱法による合成実験の結果

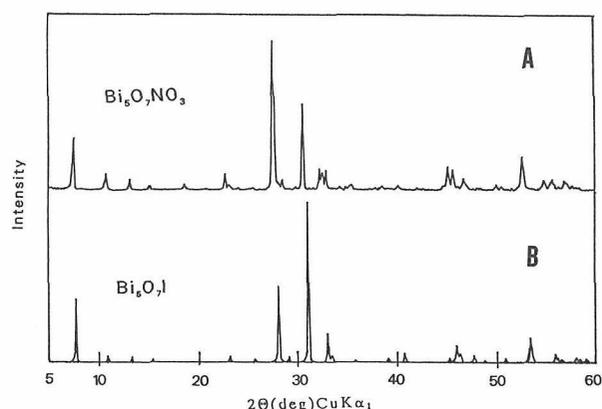
| 反応温度 (℃) | 反応生成物 |
|----------|---|
| 200 | $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3) + \text{不純物}$ |
| 250 | $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3) + \text{不純物}$ |
| 300 | $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ |
| 400 | $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ |
| 500 | $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ |

水熱法で合成した $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の結晶のSEM写真を図5.11に示す。図5.10で示した熱分解法により合成した結晶に比べると、水熱法で合成した結晶の方がサイズが大きく結晶性も良い。

図5.11 酸化ビスマスと硝酸ビスマス五水和物の混合物を原料とする水熱法によって得られた $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ 結晶のSEM写真

5.3.3 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の結晶構造

得られた $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の粉末X線回折パターンを図5.12のAに示す。Aは塩基性硝酸ビスマスの熱分解

図5.12 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ と $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ の粉末X線回折パターン

によって合成した試料を用いて測定したものである。水熱法で合成した $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の粉末X線回折パターンと比べて、両者に大きな差は無いが、後者のピークの方がシャープで、隣接したピークが良く分離している。

図5.12のBには、 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の粉末X線回折パターンと共に化合物 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ の粉末X線回折パターンも示してある。二つの化合物の回折パターンは大変類似しており、このことから両者の構造は同型であると推定できる。

$\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ の構造は既に報告されている⁽⁴⁾。それによるとこの化合物は正方晶系に属し、格子定数、 $a = 16.224 \text{ \AA}$, $b = 5.342 \text{ \AA}$, $c = 23.006 \text{ \AA}$, スペースグループ、 Cmca である。それ故 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ も正方晶系に属

すると仮定して、観察された回折パターンピークの指数づけを試みた。結果を表5.8と表5.9に示す。

表5.8 熱分解によって合成した $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の粉末X線回折のデータ。do：実測値、dc：計算値、I：実測値

| h | k | l | do (Å) | dc (Å) | I (%) |
|----|---|----|--------|--------|-------|
| 0 | 0 | 2 | 11.684 | 11.650 | 3 4 |
| 2 | 0 | 0 | 8.140 | 8.140 | 1 1 |
| 2 | 0 | 2 | 6.681 | 6.672 | 7 |
| 0 | 0 | 4 | 5.831 | 5.825 | 3 |
| 1 | 1 | 2 | 4.771 | 4.787 | 4 |
| 1 | 1 | 4 | 3.897 | 3.900 | 1 0 |
| 0 | 0 | 6 | | 3.883 | |
| 3 | 1 | 4 | 3.229 | 3.228 | 1 0 0 |
| 1 | 1 | 6 | 3.116 | 3.122 | 7 |
| 0 | 0 | 8 | 2.913 | 2.912 | 5 7 |
| 0 | 2 | 0 | 2.764 | 2.774 | 1 3 |
| 3 | 1 | 6 | 2.741 | 2.744 | 1 1 |
| 2 | 0 | 8 | | 2.742 | |
| 6 | 0 | 0 | 2.713 | 2.713 | 1 3 |
| 5 | 1 | 4 | 2.525 | 2.529 | 4 |
| 0 | 0 | 10 | 2.327 | 2.331 | 3 |
| 3 | 1 | 8 | | 2.329 | |
| 2 | 0 | 10 | 2.239 | 2.240 | 3 |
| 6 | 0 | 6 | | 2.224 | |
| 0 | 2 | 8 | 2.005 | 2.008 | 1 6 |
| 8 | 0 | 2 | | 2.004 | |
| 6 | 0 | 8 | 1.986 | 1.985 | 1 4 |
| 0 | 0 | 12 | 1.941 | 1.941 | 8 |
| 6 | 2 | 0 | | 1.939 | |
| 1 | 1 | 12 | 1.817 | 1.821 | 3 |
| 1 | 3 | 2 | | 1.815 | |
| 3 | 1 | 12 | 1.736 | 1.736 | 2 3 |
| 3 | 3 | 4 | 1.674 | 1.676 | 5 |
| 8 | 0 | 8 | 1.671 | 1.668 | 6 |
| 9 | 1 | 4 | 1.647 | 1.649 | 6 |
| 6 | 2 | 8 | 1.614 | 1.614 | 6 |
| 10 | 0 | 2 | 1.611 | 1.612 | 5 |

すべてのピークに矛盾なく指数付けをすることができた。表5.8は塩基性硝酸ビスマスの熱分解により合成した試料を用いて得られた結果で、これより得られた格子定数は $a = 16.280 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.548 \text{ \AA}$ 、 $c = 23.30 \text{ \AA}$ であった。又、表5.9は水熱法により合成した試料について得られた結果で、その格子定数は $a = 16.300 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.520 \text{ \AA}$ 、 $c = 23.33 \text{ \AA}$ であった。いずれの場合にも、指数づけのできないピークがないことは生成された化合物に不純物が含まれていないことを示している。

表5.9 水熱法によって合成した $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の粉末X線回折のデータの実測値(d_2, I_2)。熱分解によって合成した試料のデータの実測値(d_1, I_1)と併記してある。

| h | k | l | d_1 (Å) | I_1 (%) | d_2 (Å) | I_2 (%) |
|----|---|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0 | 0 | 2 | 11.684 | 3 4 | 11.684 | 3 8 |
| 2 | 0 | 0 | 8.140 | 1 1 | 8.155 | 1 4 |
| 2 | 0 | 2 | 6.681 | 7 | 6.681 | 1 0 |
| 0 | 0 | 4 | 5.831 | 3 | 5.831 | 4 |
| 1 | 1 | 2 | 4.771 | 4 | 4.766 | 3 |
| 1 | 1 | 4 | 3.897 | 1 0 | 3.903 | 1 1 |
| 4 | 0 | 2 | 3.840 | 4 | 3.843 | 5 |
| 3 | 1 | 4 | 3.229 | 1 0 0 | 3.233 | 1 0 0 |
| 1 | 1 | 6 | 3.116 | 7 | 3.118 | 8 |
| 0 | 0 | 8 | 2.913 | 5 7 | 2.913 | 9 5 |
| 0 | 2 | 0 | 2.764 | 1 3 | 2.766 | 1 2 |
| (3 | 1 | 6) | 2.741 | 1 1 | 2.744 | 1 6 |
| (2 | 0 | 8) | | | | |
| 6 | 0 | 0 | 2.713 | 1 3 | 2.715 | 1 8 |
| 5 | 1 | 4 | 2.525 | 4 | 2.522 | 4 |
| (0 | 0 | 10) | 2.327 | 3 | 2.330 | 3 |
| (3 | 1 | 8) | | | | |
| (2 | 0 | 10) | 2.239 | 3 | 2.240 | 4 |
| (6 | 0 | 6) | | | | |
| 5 | 1 | 8 | | | 2.023 | 5 |
| (0 | 2 | 8) | 2.005 | 1 6 | 2.005 | 1 8 |
| (8 | 0 | 2) | | | | |
| 6 | 0 | 8 | 1.986 | 1 4 | 1.986 | 2 8 |
| (0 | 0 | 12) | 1.941 | 8 | 1.944 | 1 0 |
| (6 | 2 | 0) | | | | |
| (1 | 1 | 12) | 1.817 | 3 | 1.821 | 7 |
| (1 | 3 | 2) | | | | |
| 3 | 1 | 12 | 1.736 | 2 3 | 1.737 | 3 5 |

5.3.4 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ とハロゲンイオンとの反応の進み具合

粉末状の $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ をNaF, NaCl, KBr及びNaI溶液に入れて、ハロゲンイオンとの反応を調べた⁽⁵⁾。蓋つき試験管を容器として用い、これを恒温槽中に置いた。試料の攪拌は行わなかった。溶液は密閉されており、反応の前後にその重量を測定して、溶液量に変化がないことを確認した。反応後、固体と液体を分離し、固体を乾燥後、粉末X線回折法で同定した。溶液中に残存するハロゲンイオンの濃度はイオンクロマトグラフィーで決定された。

最初に、溶液中に存在するハロゲンイオンが一種類であるように調整した水溶液を用いて、一定温度での、化合物 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ とハロゲンイオンとの反応の進み具合を調べた。この実験には濃度 0.1 mol dm^{-3} の溶液を用いた。

図5.13でNaI溶液中で、25℃、50℃、75℃で反応させた結果を示す。図5.13から明らかなように、

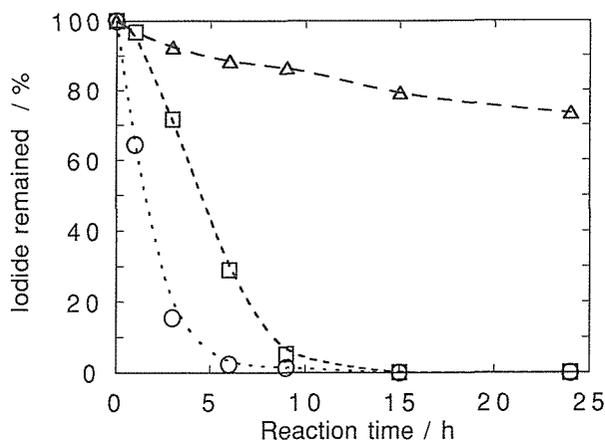


図5.13 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ とヨウ化物イオンとの反応の進み具合。(△: 25℃, □: 50℃, ○: 75℃)

25℃での反応は他の温度での反応に比べると非常に遅く、反応開始から15時間過ぎても、まだ79%のヨウ化物イオンが未反応で溶液中に残存している。一方、50℃、75℃での反応は比較的早く進行し、15時間でほぼ終了する。そのとき約99.9%のヨウ化物イオンが除去された。

次にKBr溶液中での反応の結果を図5.14に示す。

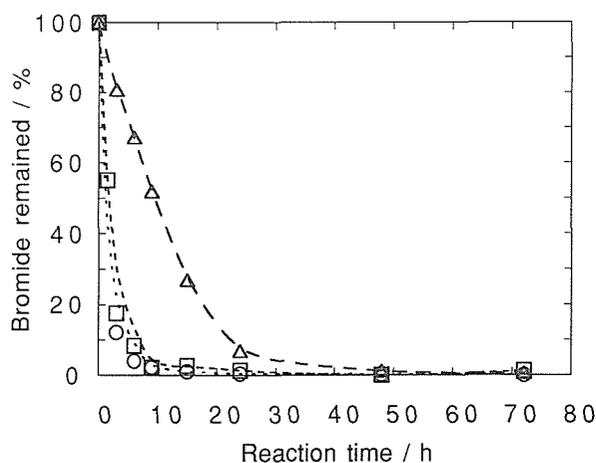


図5.14 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ と臭化物イオンとの反応の進み具合。(△: 25℃, □: 50℃, ○: 75℃)

この場合もヨウ化物イオンの場合と類似の結果が得られた。50℃と75℃での反応は比較的早く進み、24時間後にはほぼ終了している。このとき約99%の臭化物イオンが除去された。25℃での反応はこれに比べると遅いが、ヨウ化物イオンの場合に比べると早く進行し、24時間後に溶液中に残存している臭化物イオンの割合は6.9%であった。

最後に、NaCl溶液中での反応の結果を図5.15に示す。この図から明らかなように塩化物イオンは最終的に

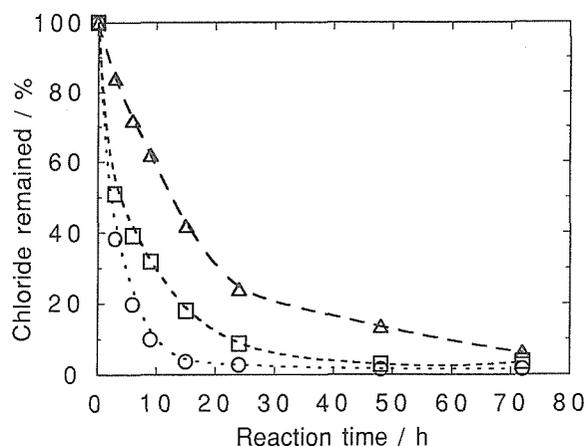


図5.15 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ と塩化物イオンとの反応の進み具合。(△: 25℃, □: 50℃, ○: 75℃)

には良く除去されるものの、反応の進み具合はNaIやKBr溶液中での反応に比べると遅い。例えば50℃と75℃では、反応開始後48時間で残存している塩化物イオンの濃度は一定になり、約97%および98%の塩化物イオンが除去された。しかし25℃では48時間後にまだ14%の塩化物イオンが残存している。

$\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ とフッ化物イオンとの反応についてもNaF溶液を用いて50℃で調べた。その結果、反応開始後6時間で約8%のフッ化物イオンが除去されているものの、その後9、15、24、48時間反応時間を延長してもこの値は変わらず、 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ とフッ化物イオンはほとんど反応しないと結論した。

5.3.5 イオン交換反応

さて、交換反応が平衡に達する実験条件が明らかになったので、最適条件下でハロゲンイオンがどのくらい除去されるかを0.05、0.005及び0.0005 mol dm⁻³のNaI、KBr及びNaCl溶液を用いて調べた。又、そのときのイオン交換反応がどのようなメカニズムによって進むのかを考察した。

NaI溶液についての結果を表5.10に示す。 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$: 1.00 g, 反応溶液の量: 10 cm³, 反応温度: 50℃, 反応時間: 20時間であった。表5.10から明らかなように、0.05 mol dm⁻³のNaI溶液との反応では99.99%のヨウ化物イオンが除去された。このとき使用する $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の量をさらに増やして、3 g反応させても同様の結果を得た。NaIがこれより低い濃度の溶液では残留ヨウ化物イオンの濃度がイオンクロマトグラフの検出限界(5 × 10⁻⁷ mol dm⁻³)以下になり、検出できなかった。

表5.10の実験で反応生成物を調べたところ、 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 、一種類であった。したがってイオン交換反応を次式で表すことができる。

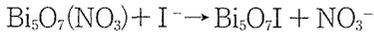


表5.10 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ とヨウ化物イオンとのイオン交換反応の結果 (I^- の濃度変化)

| 反応前 (mol dm^{-3}) | 反応後 (mol dm^{-3}) |
|------------------------------|------------------------------|
| 5×10^{-2} | 2.9×10^{-6} |
| 5×10^{-3} | $< 5 \times 10^{-7}$ |
| 5×10^{-4} | $< 5 \times 10^{-7}$ |

KBr 溶液についての結果を表5.11に示す。実験条件

表5.11 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ と臭化物イオンとのイオン交換反応の結果 (Br^- の濃度変化)

| 反応前 (mol dm^{-3}) | 反応後 (mol dm^{-3}) |
|------------------------------|------------------------------|
| 5×10^{-2} | 2.1×10^{-4} |
| 5×10^{-3} | 9.0×10^{-5} |
| 5×10^{-4} | 1.2×10^{-5} |

は反応時間を24時間にしたのを除いて、NaI 溶液についての場合と同じである。表5.11から明らかのように、反応後99.9%から97.6%の臭化物イオンが除去された。反応生成物を調べたところ、この場合も $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 、一種類であったので、イオン交換反応を次式で表すことができる。



NaClについても同様の実験を行った。ただし反応温度は75℃、反応時間は48時間で行った。他の実験条件は前述の二例と同じである。結果を表5.12に示

表5.12 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ と塩化物イオンとのイオン交換反応の結果 (Cl^- の濃度変化)

| 反応前 (mol dm^{-3}) | 反応後 (mol dm^{-3}) |
|------------------------------|------------------------------|
| 5×10^{-2} | 3.4×10^{-3} |
| 5×10^{-3} | 1.2×10^{-4} |
| 5×10^{-4} | 0.2×10^{-5} |

してあるが、反応後99.7%から93.3%の塩化物イオンが除去された。このときの反応生成物は $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ と $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ であった。この場合 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Cl}$ の生成は期待できない。何故なら、これまでBi-O-Cl系の化合物として報告されているものは $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ 、 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ 、

$\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、 BiOCl の五種類だけであるからである⁽⁶⁾⁽⁷⁾。これらの化合物の中に $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ と構造的に類似したものはない。従って $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ と塩化物イオンとの反応は、それによって新しい構造と組成を持った化合物が生成するものと思われる。

5.3.6 イオン交換容量

イオン交換容量とはイオン交換体1グラム当たり何グラム当量(あるいは何ミリグラム当量)のイオンがイオン交換されたかを表す量であり、equiv/g又はmequiv/gの単位で表す。無機イオン交換体にたいしてイオン交換体の量をグラムで表す事については、これが妥当かどうか国際会議などでも時々議論されているが、まだ結論は出ていない。

さて、ヨウ化物イオン、臭化物イオン、塩化物イオンにたいして測定した $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ のイオン交換容量を表5.13、5.14、5.15に示す。

表5.13 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ のヨウ化物イオンに対するイオン交換容量

| NaI 溶液の濃度 (mol dm^{-3}) | イオン交換容量 (mequiv/g) | |
|---------------------------------------|--------------------|------|
| | 50℃ | 75℃ |
| 0.2 | 0.46 | 0.76 |
| 0.3 | 0.29 | 0.82 |
| 0.4 | 0.17 | 0.80 |
| 0.5 | 0.14 | 0.76 |

表5.14 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の臭化物イオンに対するイオン交換容量

| NaBr 溶液の濃度 (mol dm^{-3}) | イオン交換容量 (mequiv/g) | |
|--|--------------------|------|
| | 50℃ | 75℃ |
| 0.2 | 0.79 | 0.76 |
| 0.3 | 1.12 | 0.96 |
| 0.4 | 1.33 | 1.08 |
| 0.5 | 1.28 | 1.14 |

ここで注目すべきは反応生成物である。これまでの実験とは異なり、ここではかなり高濃度のハロゲンイオンを含む水溶液を用いたので、これまでとは異なる生成物が得られた。例えば表5.13で、NaIの濃度が 0.3 mol dm^{-3} かこれより高いとき、反応生成物として $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 以外に BiOI も観察された。

臭化物イオンの場合にも、Brの濃度が高濃度のと

表5.15 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の塩化物イオンに対するイオン交換容量

| NaCl 溶液の濃度 (mol dm^{-3}) | イオン交換容量 (mequiv/g) | |
|--|--------------------|------|
| | 50℃ | 75℃ |
| 0.2 | 0.76 | 0.77 |
| 0.3 | 1.02 | 0.88 |
| 0.4 | 1.17 | 1.89 |
| 0.5 | 1.23 | 1.94 |

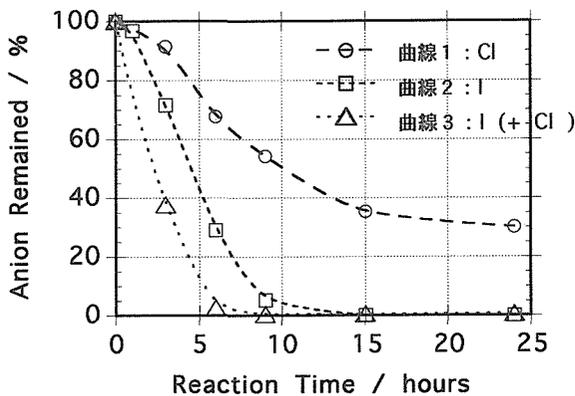
き $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ 以外の化合物が生成した。50℃で0.4から0.5 mol dm^{-3} の KBr 溶液を用いた反応では生成物は $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ のみであったが、これ以外の濃度の溶液を用いた反応では $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ と $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ の混合物が生成した。

塩化物イオンの場合にはすべての実験において反応生成物は $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_{12}$ と $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ の混合物であった。 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ の割合は溶液中の塩化物イオン濃度の増大と共に増大した。

5.3.7 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ と I^- との反応に対する共存陰イオンの影響

この節では $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ とヨウ化物イオンが水溶液中で反応するとき、共存する他の陰イオンがどのような影響を及ぼすのかについて明らかにした⁸⁾。

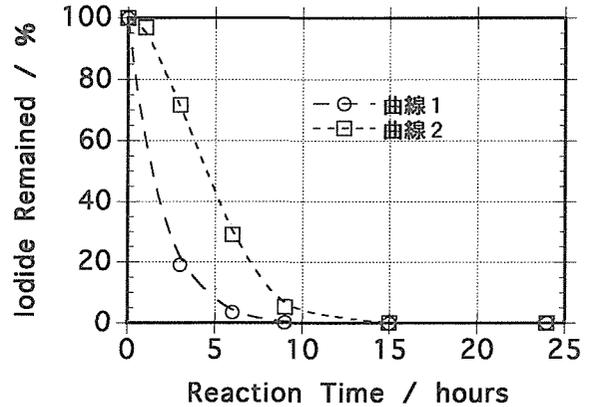
最初にヨウ化物イオンと塩化物イオンが共存する場合について調べた。図5.16は反応の進み具合について調べた結果である。反応温度は50℃である。図で

図5.16 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ とヨウ化物イオンとの反応の進み具合 (塩化物イオンが共存する場合)

曲線3及び1は溶液中にヨウ化物イオンと塩化物イオンが共存しているときの I^- 及び Cl^- の濃度変化を示したものである。曲線2は前節でも示したが、溶液中にヨウ化物イオンのみが単独で存在している場合の濃度変化を示したものである。

図5.16に示された結果から、塩化物イオンの存在がヨウ化物イオンの反応にほとんど影響を与えていない事がわかる。塩化物イオンは硝酸イオンとの交換反応ではなく、 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_{12}$ や $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ を生成する反応なので、 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の表面をこれらの化合物で覆ってしまい、ヨウ化物イオンとの反応を妨害することも予想された。しかし、ヨウ化物イオンに比べて反応が遅いので、影響を与えないものと思われる。

次にヨウ化物イオンとの臭化物イオンが共存する場合について調べた。図5.17は反応の進み具合につい

図5.17 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ とヨウ化物イオンとの反応の進み具合 (臭化物イオンが共存する場合)

て調べた結果である。反応温度は50℃である。曲線1は溶液中に二種類のイオンが共存するときのヨウ化物イオンの濃度変化を示したものである。又、曲線2は前節でも示したが、溶液中にヨウ化物イオンが単独で存在するときの濃度変化を示したものである。両者に大きな差異は無く、このことは二つのイオンは同じ反応式によって除去されるので、イオン交換体の量が十分に有る限り、お互いに除去速度に影響を与えないものと思われる。

図5.16及び5.17の曲線1と2の実験条件は若干異なっている。曲線1の実験では容器を震盪することによって試料を攪拌しているのので、曲線2の実験に比べて反応が多少早く進んでいる。

さて、ヨウ化物イオンが色々な陰イオンと水溶液中で共存する時の、 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ による除去率についても調べた。反応前の溶液中の NaI の濃度を常に0.01 mol dm^{-3} に調整し、共存する他の陰イオンの濃度をこれより同じ、10倍、100倍の三つの場合に調整して実験を行った。他の実験条件は、 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の量：1 g、反応溶液の容量：10 ml、反応温度：50℃、反応時間：24時間である。

結果を表5.16から表5.20までに示す。これらの表から

明らかなように NO_3^- を除いて、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Br^- いずれの場合にも、共存イオンの濃度が高いと I^- の交換反応を著しく妨害する。 NO_3^- の場合には高濃度でも影響を与えず、このことは一度交換したヨウ化物イオンは再び NO_3^- によって交換されにくいことを示している。

表5.16 NaNO_3 溶液中に共存するヨウ化物イオンの除去率

| NaNO_3 の濃度 (mol dm^{-3}) | 残留ヨウ化物イオン (%) |
|---|------------------|
| 0.01 | 0 |
| 0.10 | 0 |
| 1.00 | 0 |

表5.17 NaCl 溶液中に共存するヨウ化物イオンの除去率

| NaCl の濃度 (mol dm^{-3}) | 残留ヨウ化物イオン (%) |
|---|------------------|
| 0.01 | 0 |
| 0.10 | 0 |
| 1.00 | 34 |

表5.18 NaBr 溶液中に共存するヨウ化物イオンの除去率

| NaBr の濃度 (mol dm^{-3}) | 残留ヨウ化物イオン (%) |
|---|------------------|
| 0.01 | 0 |
| 0.10 | 55 |
| 1.00 | 91 |

表5.19 NaHCO_3 溶液中に共存するヨウ化物イオンの除去率

| NaHCO_3 の濃度 (mol dm^{-3}) | 残留ヨウ化物イオン (%) |
|--|------------------|
| 0.01 | 0 |
| 0.10 | 0 |
| 1.00 | 100 |

表5.20 Na_2SO_4 溶液中に共存するヨウ化物イオンの除去率

| Na_2SO_4 の濃度 (mol dm^{-3}) | 残留ヨウ化物イオン (%) |
|--|------------------|
| 0.01 | 0 |
| 0.10 | 0 |
| 1.00 | 78 |

参考文献

- (1) 小玉博志, 第九回イオン交換セミナー講演要旨, (1994), 12
- (2) H. Kodama, J. Solid State Chem., **112**(1994), 27
- (3) 小玉博志, 第39回人工結晶討論会講演予行集, (1996)
- (4) J. Ketterer and V. Krämer, Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., **39** (1984), 105
- (5) H. Kodama, Bull. Chem. Soc. Jpn., **67** (1994), 1788
- (6) B. Z. Nurgaliev, T. F. Vasekina, A. E. Baron, B. A. Popovkin and A. V. Novoselova, Russ. J. Inorg. Chem., **28** (1983), 415
- (7) B. Z. Nurgaliev, B. A. Popovkin and S. Yu. Stefanovich, Russ. J. Inorg. Chem., **28** (1983), 1252
- (8) 小玉博志, 第9回イオン交換研究発表会予行集, (1993)

5.4 新化合物 $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13-x}(\text{NO}_3)_{4-2x}$ ($-0.18 \leq X \leq 0.29$) の合成及びその交換特性に関する研究

5.4.1 はじめに

Bi-O- NO_3 系化合物で、これらの成分の他に更にOHや H_2O を含んだものは塩基性硝酸ビスマスなど多数報告されているが⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾, OHや H_2O を含まないものは $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ ⁽⁴⁾ (但し、この化合物の存在は疑問である：著者注)と前節で紹介した $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ しか報告されていない。しかし、これらの化合物以外にも、Bi-O- NO_3 系に属する化合物が存在する可能性があるため、この系についての探索研究を行ったところ、新しい化合物を合成することに成功した⁽⁵⁾。

5.4.2 合成

新化合物の合成は $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の合成に際して用いたと同様の手法で行った。すなわち、塩基性硝酸ビスマス、 $4 \text{ Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH}) \cdot 2 \text{ BiO}(\text{OH})$ を出発原料として、これを空气中で熱分解することによって合成した。加熱の際にはOHや H_2O を含まず、かつ、必要量の NO_3 を含む組成になるような分解温度領域をあらかじめ求めた。このようにして得られた温度範囲は $350^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ であった。この温度領域で熱分解による合成を詳細に検討した。最適合成条件の探索及び合成した試料の組成分析はTG-DTA/MAによって行った。試料の構造解析及び同定は粉末X線構造解析法によって行った。

原料の塩基性硝酸ビスマスを 350°C 、 365°C 、 375°C の三点で加熱、分解した。各温度で加熱時間を変えて分解を行い、分解生成物を急冷しては取り出し、その組成分析と粉末X線回折パターンを測定を行った。その結果、 350°C では16~70時間、 365°C では5.5~40.0時間、 375°C では2.0~10.0時間の加熱が最適合成条件であるとの結論を得た。但し、これらの時間は原料の量、原料を入れる容器の形状や通気性などによって多少変動する。分解が不十分だと未同定の不純物が、そして分解し過ぎると化合物、 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ が共成する。

5.4.3 組成及び構造

得られた化合物は $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13-x}(\text{NO}_3)_{4-2x}$ ($-0.18 \leq X \leq 0.29$)の式で表された。この式から明らかのように、その組成はかなりの non stoichiometry を示す。新化

合物は $X = 0$ のとき $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ の式で表されるが、これは既知化合物、 $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の組成式を二倍にした、 $\text{Bi}_{10}\text{O}_{14}(\text{NO}_3)_2$ から酸素原子を一個取り去り、代わりに (NO_3) を二個入れたものに等しい。

得られた結晶の粉末X線回折のパターンを図5.18に示す。これを解析して、この化合物の結晶系を求めたところ、正方晶系の構造を有し、その格子定数は $a = 7.965 \text{ \AA}$ 、 $c = 20.417 \text{ \AA}$ であった。この化合物の面指数、面間隔の実測値と計算値及び相対反射強度の実測値を表5.21に示す。

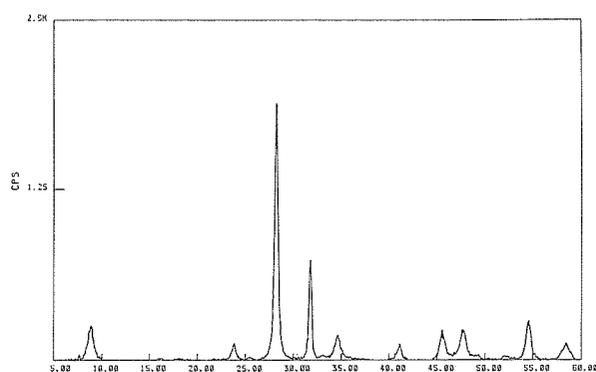


図5.18 $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13-x}(\text{NO}_3)_{4-2x}$ ($-0.18 \leq X \leq 0.29$) の粉末X線回折のパターン

表5.21 $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13-x}(\text{NO}_3)_{4-2x}$ ($-0.18 \leq X \leq 0.29$) の粉末X線回折のデータ。

do : 実測値, dc : 計算値, Io : 実測値

| h | k | l | do (Å) | dc (Å) | Io (%) |
|---|---|---|--------|--------|--------|
| 0 | 0 | 2 | 9.928 | 10.209 | 13 |
| 1 | 1 | 1 | 5.497 | 5.429 | 1 |
| 2 | 0 | 2 | 3.729 | 3.710 | 7 |
| 2 | 1 | 1 | 3.505 | 3.509 | 2 |
| 2 | 1 | 3 | 3.153 | 3.156 | 100 |
| 2 | 2 | 0 | 2.811 | 2.816 | 39 |
| 2 | 2 | 2 | 2.703 | 2.715 | 2 |
| 2 | 0 | 6 | 2.586 | 2.587 | 10 |
| 3 | 2 | 1 | 2.191 | 2.196 | 6 |
| 4 | 0 | 1 | 1.986 | 1.982 | 12 |
| 3 | 1 | 7 | 1.903 | 1.906 | 12 |
| 3 | 3 | 2 | 1.848 | 1.846 | 3 |
| 4 | 2 | 2 | 1.751 | 1.755 | 2 |
| 3 | 0 | 9 | 1.726 | 1.725 | 2 |
| 4 | 1 | 6 | 1.680 | 1.680 | 15 |
| 4 | 2 | 6 | 1.578 | 1.578 | 7 |

5.4.4 ハロゲンイオンとの反応性

組成 $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ の化合物を反応に用いた。反応は蓋付きの試験官中で行った。反応中、試験官を震盪することによって溶液を攪拌した。

最初に 0.1 mol dm^{-3} の NaX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 溶液を用いて、水溶液中のハロゲンイオンと $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ との反応の進み具合を調べた。pHの調整は行っていない。反応温度は 50°C である。結果を図5.19に示す。

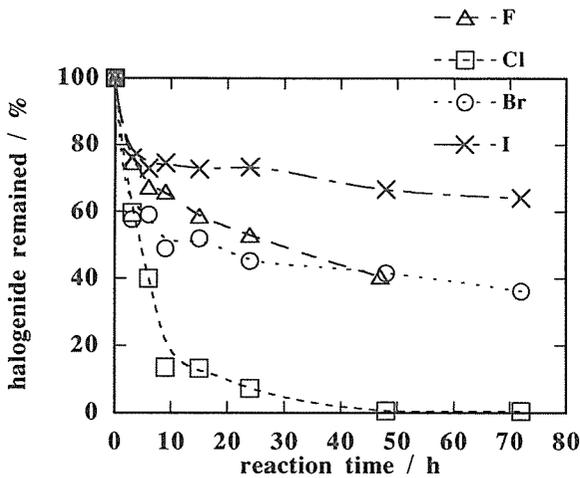


図5.19 $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ とハロゲン化物イオンとの反応の進み具合

図から明らかなように、塩化物イオンだけが特に良く反応し、反応開始後48時間で99%以上が除去された。他のイオンの場合には同じ条件で40%以上が残留しており、反応性は良くない。

次に化合物 $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ と Cl^- との反応についてさらに詳しく調べた。図5.20は 0.1 mol dm^{-3} の NaCl 溶液中で

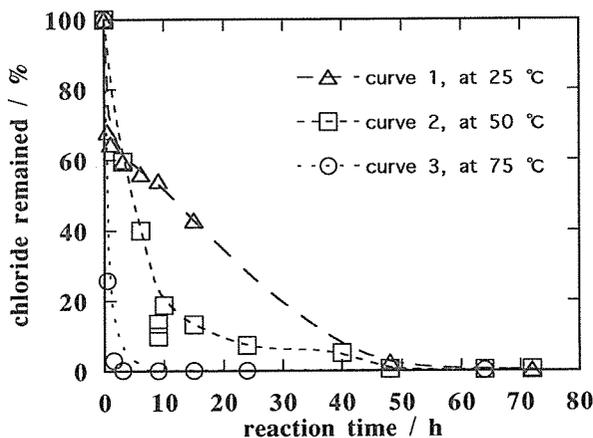


図5.20 $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ と塩化物イオンとの反応の進み具合

の、化合物 $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ と Cl^- との反応の進み具合を 25°C , 50°C , 75°C の各温度で測定した結果である。溶液

中に残存する Cl^- の量が1%以下になるのに、 25°C では72時間、 50°C では48時間、 75°C では3時間かかり、反応温度により大きく変わるを示している。

さて、交換反応が平衡に達する実験条件が明らかになったので、この物質についても最適条件下で塩化物イオンがどのくらい除去されるかを 0.05 , 0.005 及び $0.0005 \text{ mol dm}^{-3}$ の NaCl 溶液を用いて調べた。結果を表5.22に示す。

表5.22 $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ と塩化物イオンとのイオン交換反応の結果

| 反応前 (mol dm^{-3}) | 反応後 (mol dm^{-3}) |
|------------------------------|------------------------------|
| 5×10^{-2} | 1.4×10^{-4} |
| 5×10^{-3} | 4.6×10^{-6} |
| 5×10^{-4} | 5.0×10^{-7} |

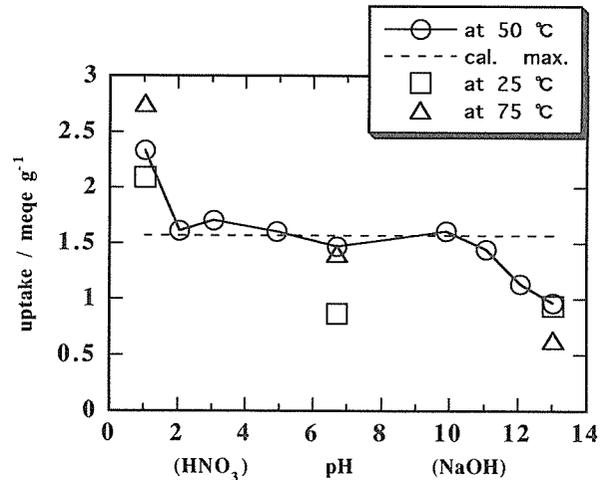


図5.21 色々な溶液pHの関数として表した塩化物イオンの見かけのイオン交換容量

Cl^- イオンの見かけの交換容量を溶液のpHをいろいろ変えて 25°C , 50°C 及び 75°C で測定した結果を図5.21に示す。組成式中の NO_3 が全て Cl と交換したと仮定して計算したイオン交換容量の理論値は 1.571 である。各pHでほぼこの値を示したが、pH 1ではこれより大きな値を、pH 12と13ではこれより小さい値を示した。

5.4.5 反応のメカニズム

次に、 $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ を用いて、この物質とハロゲンイオンとの反応のメカニズムについて考察した。

もし $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ 中の (NO_3) が化合物の化学式を保ちながら Cl と置換するならば、その反応は次のように表されるはずである。



この反応が起こる可能性を論ずるときには、化合物、 $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}\text{Cl}_4$ が現実に存在するかどうか重要なヒントを与える。 Bi-O-Cl 系に属する化合物としてこれまで報告されているのは、次の五種類の化合物、 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ 、 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、 BiOCl である。従って、 $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ による塩化物イオンの除去が反応式(5)によって行われる可能性は小さい。

反応後の生成物の粉末X線回折パターンとTG-DTA/MAのデータを併用して、反応のメカニズムについて考察した。

【pH = 1の水溶液中での反応】

反応後の固体を調べたところ、未反応の $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ と反応生成物 BiOCl の混合物であった。但し、 BiOCl の粉末X線回折パターンのピークはブロードで、しかもいくつかのピークは高角側へ少しシフトしていた。

この混合物をAr気流中で加熱して、TG-DTA/MAで観察した結果を図5.22と図5.23に示してある。この実験で試料が完全に分解した後の固体は BiOCl と $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ の混合物に変化していた。図5.22と図5.23から、固体混合物は加熱により約240℃と420℃付近

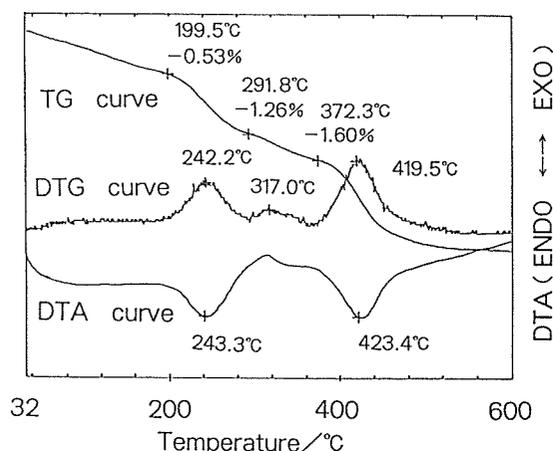


図5.22 pH = 1の溶液中で生成した固体のTG・DTG・DTA曲線

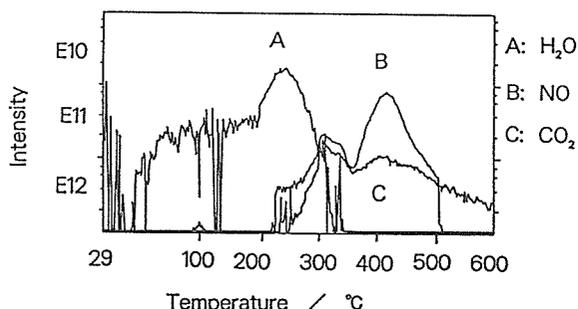


図5.23 pH = 1の溶液中で生成した固体の熱分解の際の、質量分析曲線

で、特に急激な分解をしていることがわかる。そして240℃付近での分解では H_2O の成分を放出し、420℃付近での分解では NO_3 の成分を放出している。これらの実験事実から判断して、最初の分解は BiOCl の分解に対応し、後者の分解は $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ の分解に対応したものであると仮定出来る。

BiOCl の分解の際には H_2O 成分の放出が観察されることになるが、これは BiOCl 結晶のClの位置の一部にOHを含んでいるものとして説明出来る。

その可能性は別な実験的に確かめてある。化合物、 $\text{BiOCl}_{1-x}(\text{OH})_x$ の存在は既に報告されているので、我々はこの化合物を合成して、本研究の実験と同じ条件で加熱分解を行ったところ、約240℃で分解し、その際(OH)の放出を観察した。

又、純粋の $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ をAr気流中で加熱すると、約400℃付近から分解が始まる。なお、純粋の BiOCl をAr気流中で加熱すると、約600℃付近まで分解しない。このことから420℃付近で観察された分解は $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ の分解に対応したものであると結論づけることが出来る。

【pH = 13の溶液中での反応】

この溶液中での反応生成物は $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ と $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ の混合物であった。これについて測定したTG-DTA/MAのデータを図5.24と図5.25に示す。

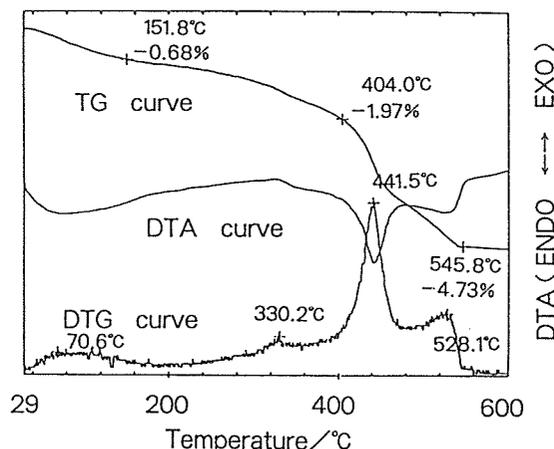


図5.24 pH = 13の溶液中で生成した固体のTG・DTG・DTA曲線。

これら二つの化合物をAr気流中で加熱したとき、600℃以下では分解しない。従って、図5.24と図5.25に示された70℃付近での(OH)の放出を伴う減量は固体試料の表面に吸着した水の放出と考えられる。このことはその減量の際にDTGのピークが観察されないことから支持される。又、図で400℃を越えた

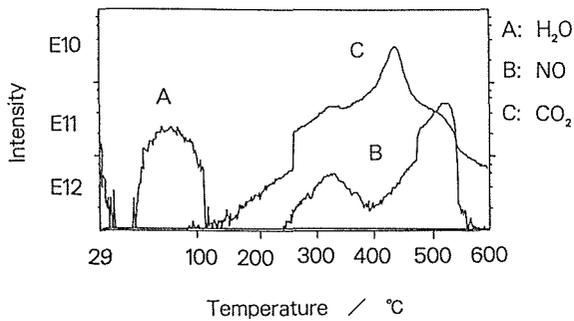


図5.25 pH = 13の溶液中で生成した固体の熱分解の際の、質量分析曲線

ところでの分解は未反応で残っていた $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ の分解に対応したものであろう。但し、この分解の際、 NO_3 成分の分解の外にかなりの量の CO_2 成分の分解も観察されている。これは反応溶液中で化合物 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ が生成され、それが分解されたものと思われる。アルカリ性溶液中には炭酸ガスが溶け易く、これが $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ と反応して、 $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ を生成したのであろう。そしてこの化合物の生成が $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ と塩化物イオンとの反応を妨害し、そのためアルカリ側でのイオン交換容量が減少したと思われる。

【pH = 5 の溶液中での反応】

この溶液中での反応のメカニズムについても検討したが、反応生成物の結晶性が悪くて同定が不可能であったために明確な結論を得ることが出来なかった。しかし、得られた TG - DTA/MA のデータが図5.22と図5.23が基本的に同じであることと、熱分析後の分解生成物が $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ であることから判断して、この場合の反応のメカニズムは pH = 1 の溶液中での反応のメカニズムと基本的に同じであろうと推定している。

5.4.6 共存する他の陰イオンの影響

塩化物イオンが他の陰イオン、 F^- , Br^- , I^- , NO_3^- , HCO_3^- と共存する時の $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$ との反応について調べた。実験条件は次に通りであった。 $\text{Bi}_{10}\text{O}_{13}(\text{NO}_3)_4$: 490mg, 反応温度 : 50 °C, 反応時間 : 48時間, 溶液濃度 : 0.1 及び 0.01 mol dm⁻³, 溶液 pH : 中性, 溶液

量 : 1 ml。

臭化物イオン及びヨウ化物イオンについての結果を表5.23と表5.24に示す。これらのイオンが塩化物イオンと共存する時、反応を著しく妨害することを示している。他の陰イオンの場合には、その影響は無視出来るほど小さい。

表5.23 NaBr 溶液中に共存する塩化物イオンの除去率。

| 反 応 前 | | 反 応 後 |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| NaCl の濃度 (mol dm ⁻³) | NaBr の濃度 (mol dm ⁻³) | 残留塩化物イオン (%) |
| 0.1 | 0.01 | 0.3 |
| 0.1 | 0.1 | 92.0 |
| 0.01 | 0.1 | 6.6 |

表5.24 NaI 溶液中に共存する塩化物イオンの除去率

| 反 応 前 | | 反 応 後 |
|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------|
| NaCl の濃度 (mol dm ⁻³) | NaI の濃度 (mol dm ⁻³) | 残留塩化物イオン (%) |
| 0.1 | 0.01 | 30.4 |
| 0.1 | 0.1 | 100 |
| 0.01 | 0.1 | 6.6 |

参考文献

- (1) B. S. Breic, D. Kolar, F. Lazarine an M. Malesic, Monash. Chem., **104** (1973), 365
- (2) F. Lazaline, Cryst. Struct. Commun., **8** (1979), 69
- (3) F. Lazaline, Acta Crystallogr., Sect. **B34** (1978), 3169
- (4) Gmelin-Institute, "Gmelins Handbuch der anorganischen chemie, Bismuth", System-Number **19**, p-656, Spriger-Verlag, Berlin / Heiderberg / New York, 1964
- (5) H. Kodama and A. Watanabe, The proceedings of International Conference Ion Exchange (IEX'96) Cambridge, U. K. (1996)

6. 新しい酸化物イオン伝導体のデザイン及び創製に関する研究

— 酸化ビスマス (Bi_2O_3) と希土類酸化物

(Ln_2O_3 , $\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Er}, \text{Y}$) との系の相平衡 —

6.1 はじめに

酸化ビスマス (Bi_2O_3) には α 相, β 相, γ 相, δ 相と命名された4個の多形が存在する。 α 相は単斜晶系に属する構造をもつ低温安定相であり, 試薬として市販されている。 β 相と γ 相は準安定な相であり, それぞれ正方晶系と立方晶系に属する構造を有している。 δ 相は高温安定相であり, 酸素が25%欠損した螢石型の面心立方晶構造をもっている。 β 相と γ 相は, δ 相が冷却される過程で出現するが, 微量の不純物によるとの説もある。 α 相は昇温過程で730℃で δ 相に転移し, δ 相は825℃で一致熔融する。これら多形相互の温度関係を図6.1に示す。

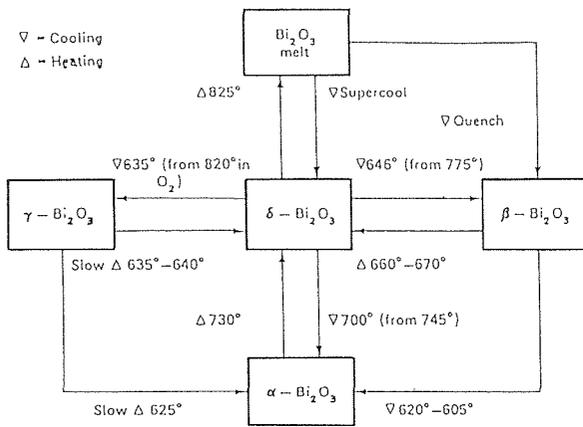


図6.1 Bi_2O_3 の多形間の転移温度関係

上述のように, δ 相は酸素欠損の螢石型構造であることから酸化物イオン伝導特性が期待されるが, 実際に, 非常に高い酸化物イオン伝導性が確認された^{1,2)}。しかしながら, δ 相の安定温度領域は730~825℃と狭く, さらに転移による体積変化等の欠点を克服するために, 酸化ジルコニウム (ZrO_2) の場合と同様に Bi_2O_3 に他の酸化物を添加することにより, δ 相を転移温度よりもはるかに低い温度まで安定化することが試みられた。一方, 図6.2に示すような Bi_2O_3 と酸化イットリウム (Y_2O_3) の二成分系の平衡状態図³⁾が知られていたので, Y_2O_3 のみならず希土類酸化物 (Ln_2O_3) の添加による安定化が多くの研究者によって検討された。その結果, 安定化された δ 相が容易に得られることが報告された。図6.3²⁾に見られるように, これら安定化されたと見なされた δ 相は比較的低温で良好な

酸化物イオン伝導体であると結論された。他方, 図6.2に示された代表組成である25モル% Y_2O_3 近傍の相平衡を再検討した結果, 22.5モル% Y_2O_3 付近に図6.4に示すような六方晶系に属する層状構造の低温安定相の存在することが認められた⁴⁾。したがって, 図6.2に示された平衡状態図は非常に疑わしく, さらにには

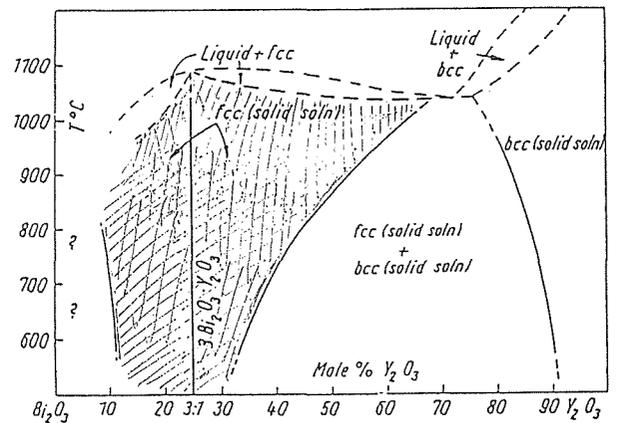
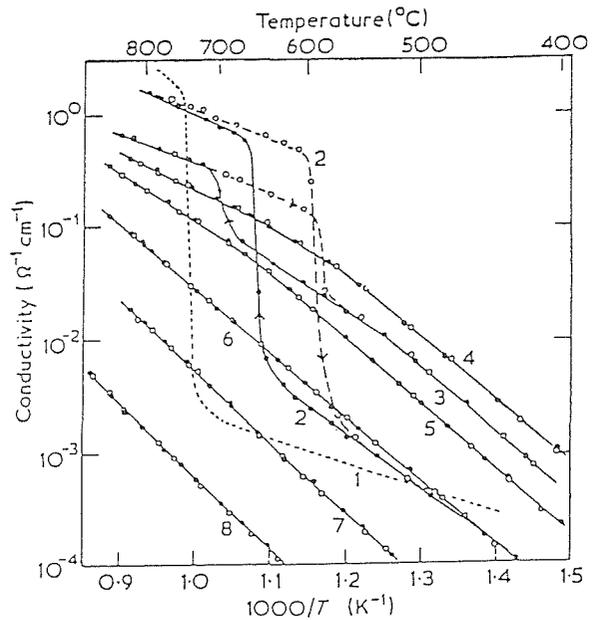


図6.2 DattaとMeehan³⁾による Bi_2O_3 - Y_2O_3 系の平衡状態図



Conductivity of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ in air. The values for x ($x \times 100 = \text{mol} \%$) are: 1 - 0; 2 - 0.05; 3 - 0.20; 4 - 0.25; 5 - 0.33; 6 - 0.425; 7 - 0.50; 8 - 0.60.

図6.3 Bi_2O_3 - Y_2O_3 系で得られた δ 相の温度による電気伝導度の変化²⁾

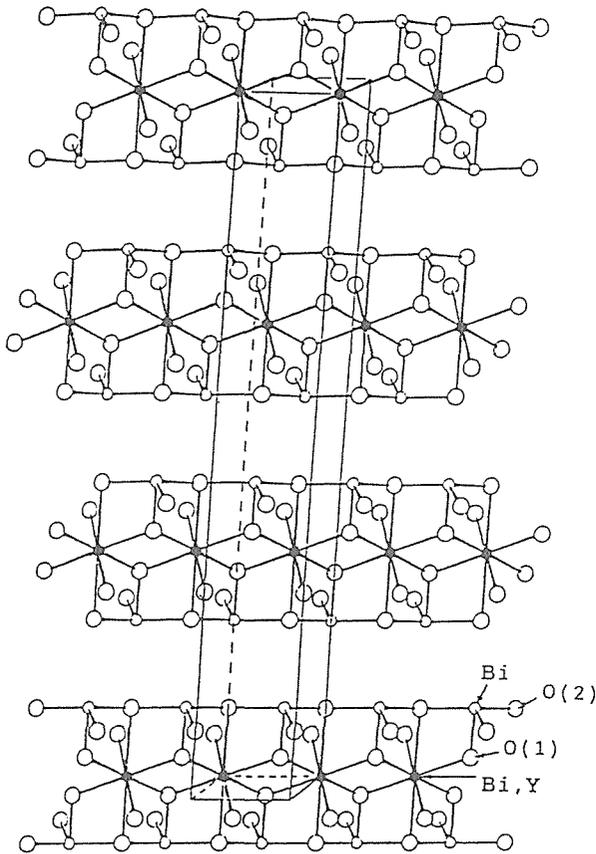


図6.4 Bi_2O_3 - Ln_2O_3 系に出現する六方晶系に属する相の層状結晶構造図

Ln_2O_3 添加による安定化 δ 相が真に安定化されたものかどうか疑問があった。そのために、本研究では Bi_2O_3 と Ln_2O_3 との二成分系の相平衡を再検討してみた。その結果、Lnに依存するのではあるが、上記の六方晶系層状構造をもつ相^{5,6)}のほかに、C型希土類酸化物の構造に酷似した相^{7,8)}と、螢石型と推測される擬面心立方晶系の副格子からなる三斜晶系の相⁹⁾を低温安定相として確認したので、これらの結果を以下に述べる。

6.2 実験

使用した試薬はいずれも純度が99.9%であり、 Bi_2O_3 は岩城製薬K. K. 製、希土類酸化物(Ln_2O_3 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7)は信越化学K. K. 製である。希土類酸化物は脱水のために、使用前に約700℃で加熱した。所定の割合で秤量した Bi_2O_3 と希土類酸化物との粉末をメノウ乳鉢中でエチルアルコールと共に十分に混合した。混合試料を室温で自然乾燥後、金ルツボまたは白金ルツボに充し、電気炉中で650~800℃で加熱し、固相反応させた。反応時間は組成に依存するが、通常は約150時間であり、平衡状態に到達するために

多数回の熱処理を必要とする場合があった。毎回の熱処理後はルツボを電気炉から取り出し、速やかに冷却した。試料をメノウ乳鉢中で粉碎後、粉末X線回折法により生成物の同定を行った。

得られた単一相の対称性と格子定数の概略はVisser¹⁰⁾のプログラムを利用してコンピュータで検討した。最終的な格子定数の精密化は、ApplemanとEvans¹¹⁾のプログラムで行った。

相転移等の熱的な性質は毎分10℃の昇降温速度下で示差熱分析装置で検討した。試料の重量は100mg~1gであり、標準試料には α アルミナを用いた。

粉末試料の密度の測定はガス・ピクノメーター(Micromeritics Accupyc 1330)で行った。測定に使用した試料の重量は約20gであった。

電気的性質は粉末試料圧粉体(直径14mm, 厚み2mm)を焼結し、その両面に白金ペーストまたは銀ペーストを塗布した電極を設けて、直流二端子法で電気伝導度を測定することにより検討した。

酸化物イオンの輸率は、粉末試料圧粉体(直径18mm, 厚み4mm)を焼結し、その両面に白金電極を付け、この円盤状焼結体を介して酸素ガス濃淡電池を構成し、電気炉中で一定温度下で平衡状態と見なされる時点でその起電力を測定することにより、ネルンストの式から見積もられた。

6.3 結果と検討

6.3.1 六方晶系の層状構造をもつ相

図6.4に示される構造¹²⁾を有する相は最初に、 Bi_2O_3 とアルカリ土類酸化物(CaO , SrO , BaO)との系で見出され¹³⁾、その後、イオン半径の比較的大きな軽希土類酸化物との系で見出された。この結果は、本構造はイオン半径の大きな原子間で生成されることが理解される。しかし、 Y_2O_3 との系でも見出されたことは、すべての希土類酸化物との系で生成されることが期待されたが、イオン半径の比較的小さなTm, Yb, Luの酸化物との系では認められなかった。また、 Er_2O_3 との系では単一相を得ることはできなかった。この理由は反応速度が非常に遅いためであると推測されるが、詳細は不明である。

希土類元素(Ln)による六方晶系格子定数の変化と転移温度の変化を検討するために、LnがLa~Erまで22.5モル% Ln_2O_3 の組成の試料を合成した。その結果を表6.1に、Lnのイオン半径の3乗に対してプロットした単位胞体積の変化を図6.5に示す。すなわち、この構造の体積はLnのイオンの体積に直線関係で依

存していることが明瞭である。

示差熱分析による相転移の検討結果は転移挙動が Ln によって次のように 3 種に分類されることが判明した。(1) La, Pr, Nd の酸化物との系では 1 個の可逆的な転移が観察された。(2) Sm, Eu, Gd の酸化物との系では可逆的な 2 個の転移を示した。その示差熱分析曲線を図 6.6 に示す。(3) Tb, Dy, Ho, Y, Er の酸化物との系では非可逆的な 1 個の転移が生じた。すでに, Y_2O_3 との系で検討済みであるが, この非可逆性は単に転移速度が非常に遅いことによる見かけ上の結果であり, 実のところは可逆的な転移である。これらすべての Ln のイオン半径に対して転移温度をプロットした結果を図 6.7 に示す。Ln に依存して何故このような転移挙動を呈するのかは現在検討中である。

表 6.1 六方晶系の層状構造をもつ $Bi_{0.775}Ln_{0.225}O_{1.5}$ の格子定数と単位胞体積 (空間群 R3m, Z=9)

| Ln | a(Å) | c(Å) | V(Å ³) |
|----|-----------|------------|--------------------|
| La | 4.024(2) | 27.512(65) | 385.81 |
| Pr | 3.998(1) | 27.523(13) | 380.99 |
| Nd | 3.988(1) | 27.487(5) | 378.59 |
| Sm | 3.978(1) | 27.402(25) | 375.53 |
| Eu | 3.973(1) | 27.377(8) | 374.24 |
| Gd | 3.971(1) | 27.367(11) | 373.73 |
| Tb | 3.961(1) | 27.326(6) | 371.29 |
| Dy | 3.955(2) | 27.253(19) | 369.18 |
| Ho | 3.9493(1) | 27.269(1) | 368.33 |
| Y | 3.9479(2) | 27.257(4) | 367.91 |

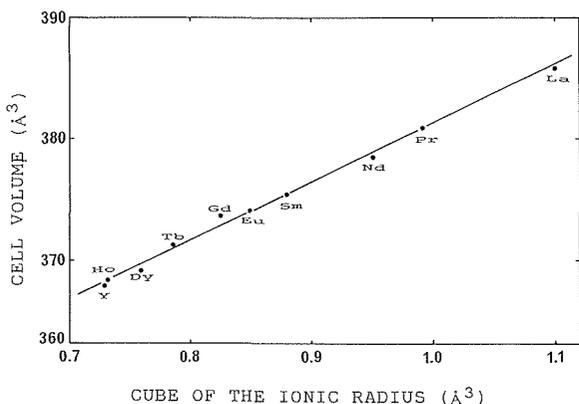


図 6.5 Ln のイオン半径の 3 乗と六方晶系の層状構造をもつ相 ($Bi_{0.775}Ln_{0.225}O_{1.5}$) の単位胞体積との関係

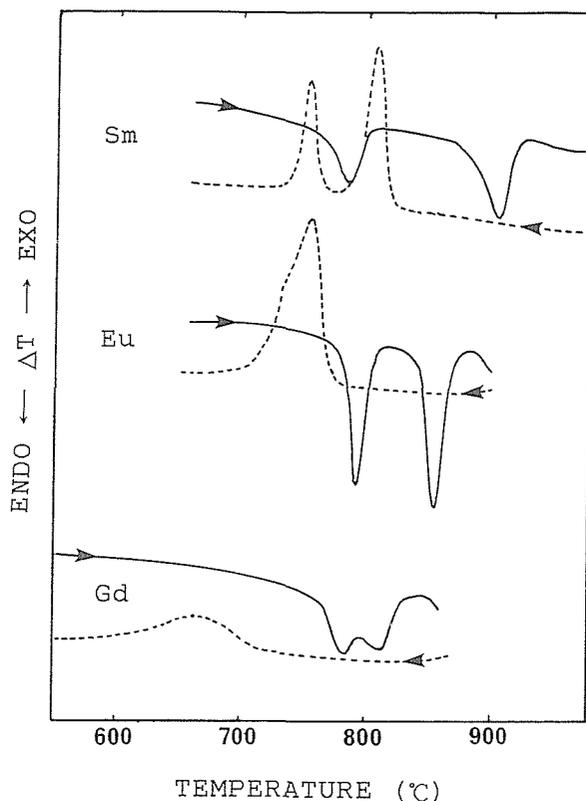


図 6.6 $Bi_{0.775}Ln_{0.225}O_{1.5}$ で Ln = Sm, Eu, Gd の場合に出現する六方晶系に属する相の示差熱分析曲線

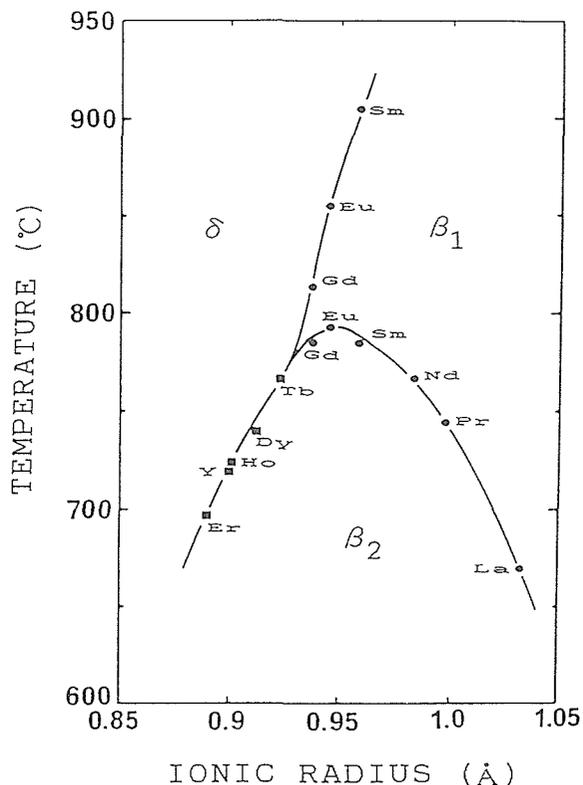


図 6.7 Ln のイオン半径と六方晶系の層状構造をもつ相 ($Bi_{0.775}Ln_{0.225}O_{1.5}$) の相転移温度との関係

6.3.2 C型希土類酸化物類似の構造を有する相

C型希土類酸化物の結晶構造は図6.8に示すように、螢石型の面心立方晶系結晶構造と密接な関係にある。すなわち、C型希土類酸化物では螢石型の単位胞が8個集合して構成されるような体心立方晶系の超格子(空間群Ia3)を形成していると見ることができる。

LnがSm, Eu, Gd, Tb, Dyの場合に表6.2に掲げる組成領域で、このC型希土類酸化物類似の体心立方晶系の構造を有する新たな相を見出した。精密な格子定数も同表に示す。既往の研究では表6.2の組成に見出された相はすべて δ 相であり、本研究の相は全く認められていなかった。その理由は、図6.9と図6.10から明瞭なように、この組成領域の固相反応は極端に遅く、

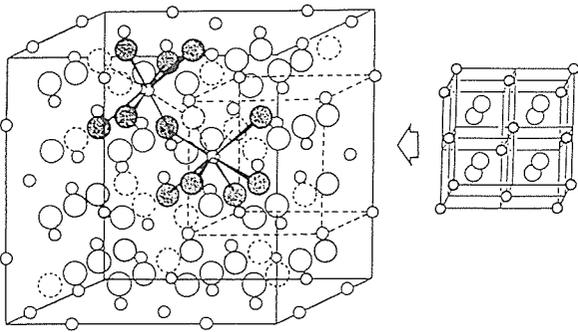


図6.8 C型希土類酸化物の結晶構造と螢石型結晶構造との関係

表6.2 C型希土類酸化物類似の構造をもつBi_{1-x}Ln_xO_{1.5}の格子定数と単位胞体積

| Ln | x | a(Å) | V(Å ³) |
|----|-------|------------|--------------------|
| Sm | 0.380 | 11.1017(1) | 1368.29(4) |
| Eu | 0.375 | 11.0722(0) | 1357.38(2) |
| Gd | 0.275 | 11.0531(1) | 1350.37(4) |
| Gd | 0.300 | 11.0530(0) | 1350.35(3) |
| Gd | 0.325 | 11.0523(0) | 1350.08(3) |
| Gd | 0.350 | 11.0510(0) | 1349.62(6) |
| Gd | 0.375 | 11.0506(0) | 1349.45(2) |
| Tb | 0.275 | 11.0198(1) | 1338.21(6) |
| Tb | 0.300 | 11.0207(1) | 1338.53(4) |
| Tb | 0.325 | 11.0192(0) | 1338.00(3) |
| Tb | 0.350 | 11.0196(0) | 1338.14(3) |
| Dy | 0.300 | 10.9873(1) | 1326.42(4) |
| Dy | 0.325 | 10.9872(0) | 1326.35(3) |
| Dy | 0.350 | 10.9869(1) | 1326.25(4) |

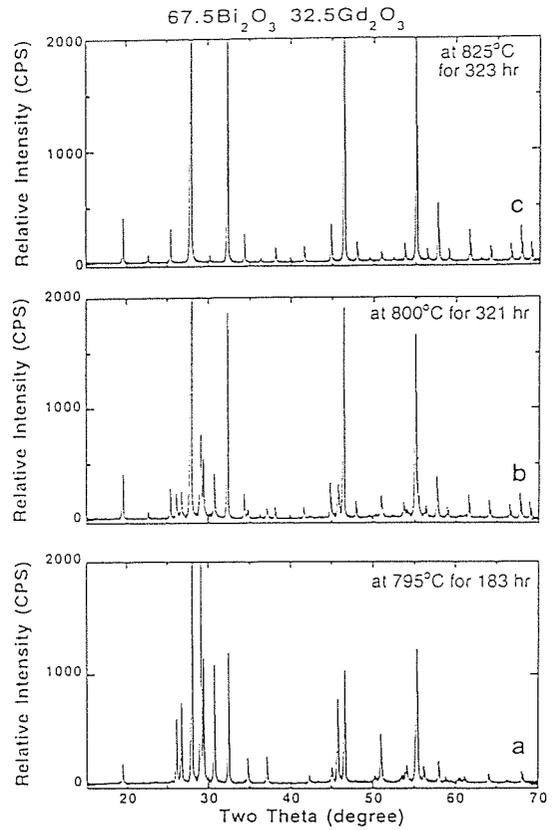


図6.9 32.5モル% Gd₂O₃組成の混合物を熱処理した際の固相反応進展結果

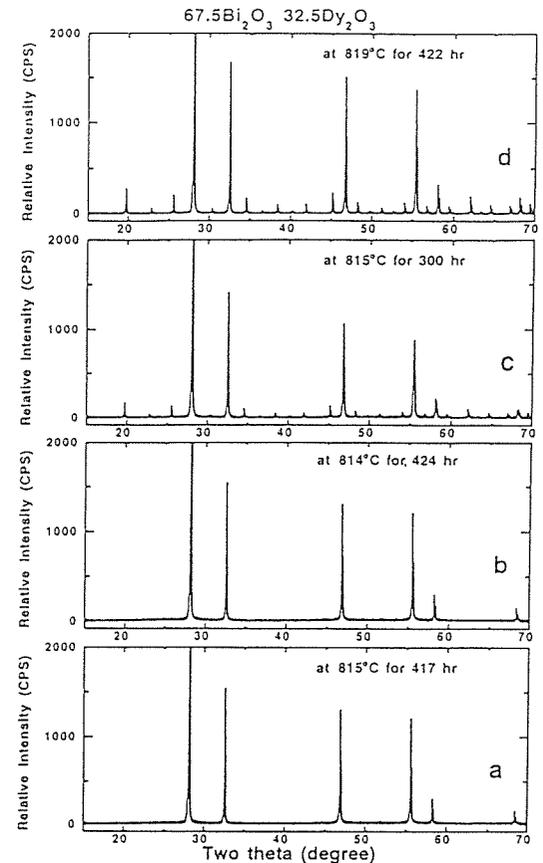


図6.10 32.5モル% Dy₂O₃組成の混合物を熱処理した際の固相反応進展結果

通常の固相反応の常識からは予想できないものであった。このために、従来の研究では発見されなかった。

35モル% Gd_2O_3 の組成で生成した新たな相の密度を測定した結果は $8.442(6) g cm^{-3}$ であった。同様に32.5モル% Tb_2O_3 の組成の相の密度は $8.578(3) g cm^{-3}$ であった。表6.2の単位胞体積と密度とから単位胞に含まれる原子数がもとめられる。結果は $Z = 32 (Bi_{1-x}Ln_xO_{1.5})$ となり、金属原子 (Bi, Ln) が32個で酸素原子が48個である。

図6.9cと図6.10dに示される平衡に達した相の拡大図をミラー指数と共に図6.11に示す。また、一連の指数と対応する面間隔と相対強度を表6.3に掲げる。

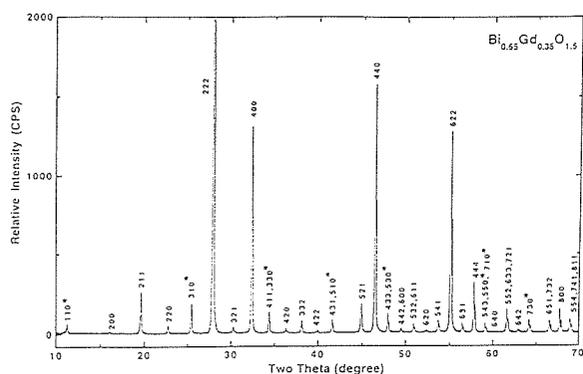


図6.11 C型希土類酸化物類似の結晶構造を有する相 ($Bi_{0.65}Gd_{0.35}O_{1.5}$) の粉末X線回折パターン

図6.11の中で、指数に星印を付けた回折X線（これらはすべて、 $hk0$ の反射でhとkが共に奇数である）を除くと、残りの回折パターンはC型希土類酸化物の場合と完全に一致することが判明した。この結果は、本研究で見出した相の構造はC型希土類酸化物と基本的には同一であるがBi原子とLn原子が秩序配列するために星印を付けた特別な回折線が生じたと解釈できる。消滅則に基づいた空間群の選定は $Im\bar{3}m$, $I432$, $I\bar{4}3m$, $Im\bar{3}$, $I2_3$, $I2_13$ の6個を候補として与えた。最適な空間群を決定するために、単位胞に含まれる48個の酸素原子に着目した。すなわち、 $Im\bar{3}m$ 以外では、酸素原子を一般等価点に配置した。例えば、 $I432$ では $48j$ へ、 $I2_13$ では $24c$ の等価点の2組へ割り当てた。 $Im\bar{3}m$ の場合は $48k$ の特殊等価点へ酸素を配置した。その結果、 $I2_13$ での酸素原子の配置のみが結晶化学的見地から理にかなっており、図6.12aに示したように、単位胞全体に一樣に分布しており、C型希土類酸化物の構造における酸素原子の分布と概略同じであった。残りの空間群での酸素原子の配置は図6.12bに示すように極端に偏った状態となり、現実の結晶構造では有

り得ないモデルである。したがって、本研究で見出された新たな相の空間群は $I2_13$ であることが判明した。この空間群と粉末X線回折強度に基づいて、単位胞に含まれる全原子 $32 (Bi_{1-x}Ln_xO_{1.5})$ の原子座標の推定値を表6.4に示す。また、これらの原子座標から求められた粉末X線回折強度の計算値を表6.3に実測値とともに示してある。

表6.3 C型希土類酸化物類似の構造をもつ $Bi_{0.65}Gd_{0.35}O_{1.5}$ の粉末X線回折データ

| h k l | $d_{calc}(\text{\AA})$ | $d_{obs}(\text{\AA})$ | I_{obs} | I_{calc} |
|-------|------------------------|-----------------------|-----------|------------|
| 1 1 0 | 7.814 | 7.800 | 2.6 | 0.1 |
| 2 0 0 | 5.526 | 5.521 | 0.8 | 0.9 |
| 2 1 1 | 4.516 | 4.511 | 7.4 | 6.0 |
| 2 2 0 | 3.907 | 3.905 | 1.8 | 1.7 |
| 3 1 0 | 3.495 | 3.493 | 5.5 | 2.3 |
| 2 2 2 | 3.1902 | 3.1892 | 100.0 | 100.0 |
| 3 2 1 | 2.9535 | 2.9537 | 1.4 | 3.2 |
| 4 0 0 | 2.7628 | 2.7620 | 35.0 | 38.3 |
| 3 3 0 | 2.6048 | 2.6046 | 4.3 | 4.0 |
| 4 2 0 | 2.4711 | 2.4705 | 1.1 | 1.3 |
| 3 3 2 | 2.3561 | 2.3554 | 2.3 | 2.5 |
| 4 2 2 | 2.2558 | 2.2547 | 0.8 | 0.4 |
| 5 1 0 | 2.1673 | 2.1667 | 2.6 | 4.8 |
| 5 2 1 | 2.0176 | 2.0172 | 6.3 | 1.7 |
| 4 4 0 | 1.9536 | 1.9533 | 36.4 | 35.8 |
| 5 3 0 | 1.8952 | 1.8952 | 3.6 | 1.8 |
| 6 0 0 | 1.8418 | 1.8416 | 1.1 | 0.7 |
| 6 1 1 | 1.7927 | 1.7922 | 2.2 | 3.2 |
| 6 2 0 | 1.7473 | 1.7477 | 1.0 | 0.9 |
| 5 4 1 | 1.7052 | 1.7053 | 3.0 | 3.6 |
| 6 2 2 | 1.6660 | 1.6658 | 34.2 | 31.9 |
| 6 3 1 | 1.6294 | 1.6296 | 2.4 | 4.1 |
| 4 4 4 | 1.5951 | 1.5952 | 9.6 | 7.8 |
| 5 5 0 | 1.5629 | 1.5628 | 2.3 | 2.5 |
| 7 2 1 | 1.5039 | 1.5048 | 5.1 | 3.3 |
| 6 4 2 | 1.4768 | 1.4769 | 0.9 | 1.1 |
| 7 3 0 | 1.4511 | 1.4509 | 2.9 | 0.5 |
| 6 5 1 | 1.4035 | 1.4034 | 2.7 | 2.1 |
| 8 0 0 | 1.3814 | 1.3813 | 5.2 | 3.6 |
| 7 4 1 | 1.3603 | 1.3603 | 3.1 | 3.4 |
| 8 2 0 | 1.3401 | 1.3402 | 0.7 | 1.0 |
| 6 5 3 | 1.3209 | 1.3208 | 0.9 | 1.5 |
| 6 6 0 | 1.3024 | 1.3023 | 1.2 | 0.3 |
| 7 5 0 | 1.2847 | 1.2847 | 2.4 | 2.3 |
| 6 6 2 | 1.2676 | 1.2677 | 12.0 | 8.7 |
| 8 4 0 | 1.2356 | 1.2354 | 10.0 | 7.2 |
| 9 1 0 | 1.2204 | 1.2203 | 1.2 | 0.5 |
| 8 4 2 | 1.2058 | 1.2058 | 1.4 | 1.0 |
| 7 6 1 | 1.1917 | 1.1916 | 3.6 | 2.4 |

32.5モル% Dy_2O_3 の組成でC型希土類酸化物類似の構造をもつ相の示差熱分析測定の結果を図6.13に示す。昇温過程で $900^\circ C$ 付近から始まる非常にブロードな吸熱ピークが観察されるが、降温過程では熱的変化は全く見出されなかった。LnがSm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yのそれぞれについて、典型的な組成の示差熱分析曲線から得られた概略の相転移開始温度は次のよう

な値であった。38モル% Sm_2O_3 では890℃、37.5モル% Eu_2O_3 では900℃、35モル% Gd_2O_3 では890℃、35

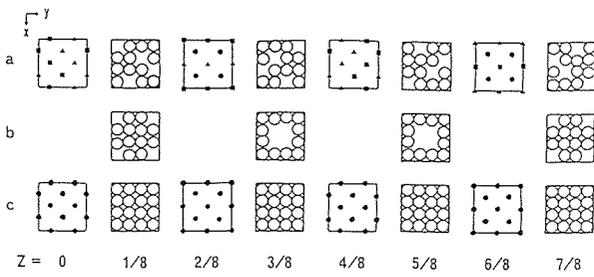


図6.12 一連の単位胞断面図で表したC型希土類酸化物類似の相の結晶構造。aは空間群 $I2_3$ に基づいた構造で、黒丸はLn原子、黒四角と黒三角はBiとLn原子が統計的に占める位置、白丸は酸素原子を示している。bは空間群 $Im\bar{3}m, I432, I43m, Im\bar{3}, I2_3$ に基づいた酸素原子の配置である。cは螢石型面心立方晶系の $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ の構造図であり、白丸で示された酸素原子の25%が欠損している。

表6.4 C型希土類酸化物類似の構造をもつ $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1.5}$ の推定された原子座標（空間群は $I2_3$ で $Z = 32, M = [(32x - 8) / 24] \text{Ln} + [32(1 - x) / 24] \text{Bi}$

| Atom | | x | y | z |
|------|-----|--------|-------|-------|
| Ln | 8a | 0.270 | 0.270 | 0.270 |
| M(1) | 12b | -0.021 | 0 | 0.25 |
| M(2) | 12b | 0.479 | 0 | 0.25 |
| O(1) | 24c | 0.370 | 0.087 | 0.350 |
| O(2) | 24c | 0.120 | 0.338 | 0.100 |

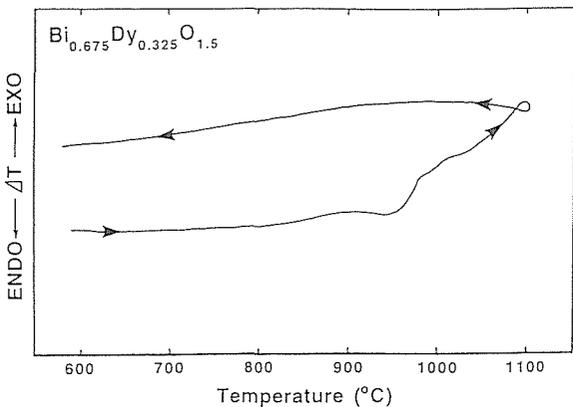


図6.13 C型希土類酸化物類似の結晶構造を有する相32.5モル% Dy_2O_3 の示差熱分析曲線

モル% Tb_2O_3 では890℃、35モル% Dy_2O_3 では900℃、33モル% Y_2O_3 では890℃であった。測定終了後のすべての試料は δ 相に一致する面心立方晶系の粉末X線回折パターンを示した。したがって、C型希土類酸化物類似の構造をもつ相は約900℃で δ 相に非可逆的に相転移することが認められる。しかしながら、相転移の非可逆性については、図6.8と図6.9から明瞭なように、転移速度が非常に遅いため見かけ上の現象である。

電気伝導度と酸化物イオンの輸率の測定は35モル% Gd_2O_3 のC型希土類酸化物類似の構造をもつ試料について行った。伝導度の結果は図6.14に示して

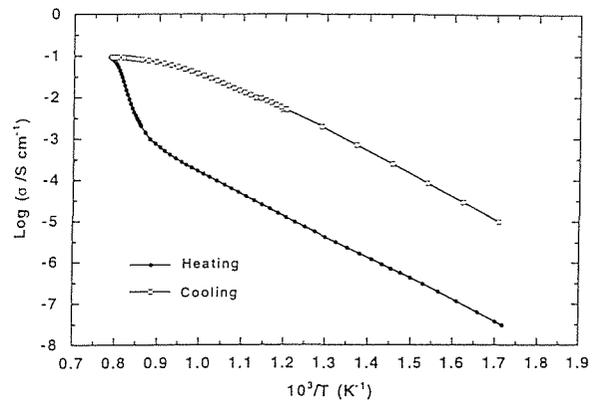


図6.14 C型希土類酸化物類似の結晶構造を有する相35モル% Gd_2O_3 の温度による電気伝導度の変化

ある。昇温過程で約880℃で δ 相に転移し、降温過程で δ 相は転移することなく保持されている。この結果は上述の示差熱分析の場合と一致している。ところが、電気伝導度の値はC型希土類酸化物類似の構造をもつ低温相では δ 相の約百分の一であることがわかる。他方、図6.15に示した酸化物イオンの輸率はC型希土類酸化物類似の構造をもつ低温相では約600℃以上で70%と、あまり良好な値ではない。すなわち、C型希土類酸化物類似の構造をもつ相では酸化物イオンが動き易い状態ではないといえる。この点に関しては、図6.12と表6.4を考慮することにより説明することができる。螢石型である Ln_2O_3 含有の δ 相では酸素原子の等価点のうち25%が欠陥状態であるために酸化物イオンが動き易いことは理解できる。ところが、C型希土類酸化物構造のみならず本研究のC型希土類酸化物類似の構造でも、共に螢石型関連の結晶構造ではあるけれど、酸素原子は等価点を完全に占有し、酸化物イオンが動くための欠陥は存在しない。したがって、電気伝導度は低く、酸化物イオンの輸率も小さいことと

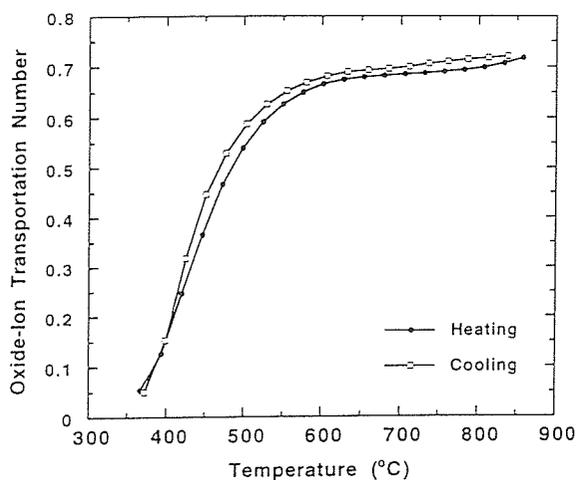


図6.15 C型希土類酸化物類似の結晶構造を有する相35モル% Gd_2O_3 の温度による酸化物イオンの輸率

なる。

6.3.3 三斜晶系の螢石型関連の構造をもつ相

この構造を有する低温安定相はLnがDy, Ho, Er, Yの場合に、約49モル% Ln_2O_3 近傍に出現した。この相も前記のC型希土類酸化物類似の相と同様に、生成の固相反応が非常に遅い。その様子を48.5モル% Dy_2O_3 の組成について、図中に記された温度と時間での熱処理後の粉末X線回折パターンの変化として図6.16に示す。図6.16aは815°Cで292時間の最初の熱処理結果であり、黒丸を付した反射は δ 相(面心立方晶系)に由来するものであり、残りは前述の六方晶系層状構造によるものである。通常の固相反応では十分な熱処理時間であるために、従来の研究ではこの組成で、これら2種の相が共存する二相領域を平衡状態として誤って記述してきた。真の平衡相は図6.16dに示したような、やや複雑な回折パターンを与える相である。単一相として得られた組成領域は各 Ln_2O_3 について次のような値であった。48.5モル% Dy_2O_3 、48.5~49モル% Ho_2O_3 、49モル% Er_2O_3 、47.5~49モル% Y_2O_3 。この回折パターンを詳細に検討することにより、その対称性は三斜晶系であることが判明した。各Lnについて、その代表的な組成の格子定数を密度と共に表6.5に掲げる。48モル% Y_2O_3 の組成で生成した三斜晶系の相のミラー指数を付した粉末X線回折パターンを図6.17に示す。本図から明らかのように、三斜晶系の格子(a, b, c)は格子定数が約5.4 Åの擬面心立方晶系の副格子(a')から構成されていることがわかる。

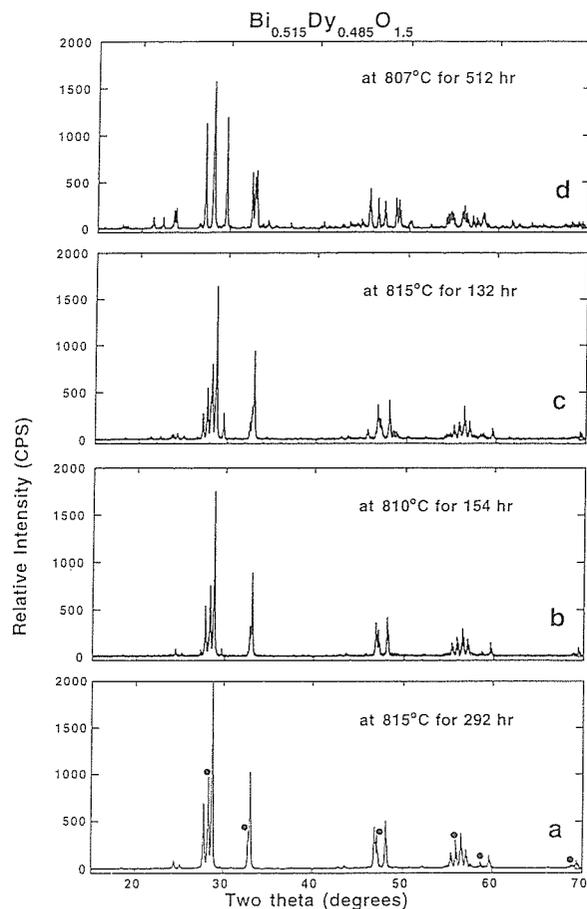


図6.16 48.5モル% Dy_2O_3 組成の混合物を熱処理した際の固相反応進展結果。(a)で黒丸を付された反射は螢石型面心立方晶系の δ 相によるものである。

したがって、相互の格子関係は $a \approx \sqrt{5}/2 a'$, $b \approx \sqrt{7}/2 a'$, $c \approx \sqrt{5}/2 a'$ であり、擬面心立方晶格子から三斜晶格子への変換行列は $(3/2, 0, 1/2) / (-1/2, 1, 3/2) / (-1/2, -3/2, 0)$ と表される。これらの格子関係を図6.18に示す。表6.5に示した密度の値と格子定数から単位胞に含まれる原子の数は $Z=16$ ($Bi_{1-x}Ln_xO_{1.5}$) であることが判明した。

示差熱分析による相転移の検討はC型希土類酸化物類似の構造をもつ相の場合と同様、図6.19に示されるように昇温過程でのみ吸熱ピークが観察され、降温過程では変化は見られなかった。吸熱開始温度値は48.5モル% Dy_2O_3 で約980°C、48.5モル% Ho_2O_3 で約995°C、49モル% Er_2O_3 で約995°C、48モル% Y_2O_3 で約1010°Cであった。測定終了後の試料のX線回折パターンはすべて δ 相に相応する面心立方晶系のものであった。すなわち、三斜晶系の相の場合も見かけ上の非可逆的な転移を生ずることがわかる。

電気的な性質に関しては現在検討中である。

表6.5 三斜晶系に属する $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1.5}$ の格子定数と単位胞体積と密度

| Ln | x | a(Å) | b(Å) | c(Å) | V(Å ³) |
|----|-------|--------------------|-------------------|--------------------|--|
| | | $\alpha(^{\circ})$ | $\beta(^{\circ})$ | $\gamma(^{\circ})$ | $d_{\text{calc}}(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ $d_{\text{meas}}(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ |
| Dy | 0.485 | 8.539(0) | 10.056(1) | 8.604(0) | 650.1(0) |
| | | 111.45(0) | 105.90(1) | 93.65(1) | 8.599 8.592(2) |
| Ho | 0.485 | 8.510(0) | 10.018(1) | 8.575(0) | 643.6(0) |
| | | 111.36(0) | 105.88(0) | 93.77(1) | 8.734 8.720(7) |
| Ho | 0.490 | 8.507(1) | 10.014(1) | 8.572(1) | 642.9(1) |
| | | 111.36(1) | 105.88(1) | 93.76(1) | 8.736 |
| Er | 0.490 | 8.475(1) | 9.982(1) | 8.541(1) | 636.3(1) |
| | | 111.30(0) | 105.83(1) | 93.86(1) | 8.874 8.846(4) |
| Y | 0.475 | 8.507(0) | 10.017(1) | 8.572(1) | 643.2(0) |
| | | 111.34(0) | 105.88(1) | 93.77(1) | 7.266 |
| Y | 0.480 | 8.504(1) | 10.015(1) | 8.570(1) | 642.7(1) |
| | | 111.34(0) | 105.87(1) | 93.76(1) | 7.248 7.227(3) |
| Y | 0.490 | 8.504(0) | 10.013(1) | 8.569(0) | 642.5(0) |
| | | 111.35(0) | 105.86(0) | 93.76(1) | 7.200 |

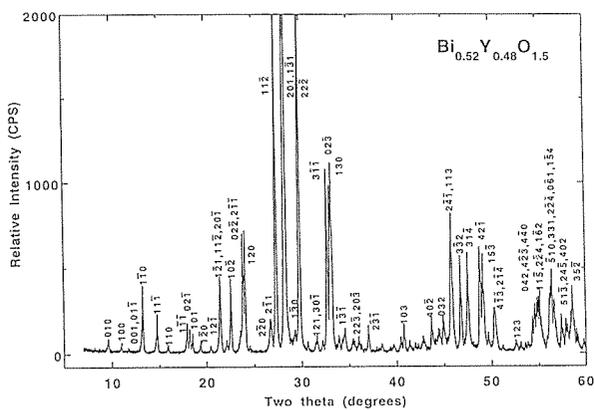


図6.17 三斜晶系の螢石型関連の結晶構造を有する相($\text{Bi}_{0.52}\text{Y}_{0.48}\text{O}_{1.5}$)の粉末X線回折パターン

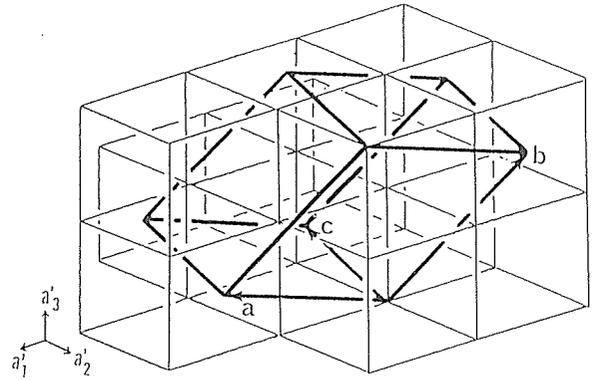


図6.18 三斜晶系の単位胞格子(a, b, c)と螢石型格子(a'_1, a'_2, a'_3)との空間的関連

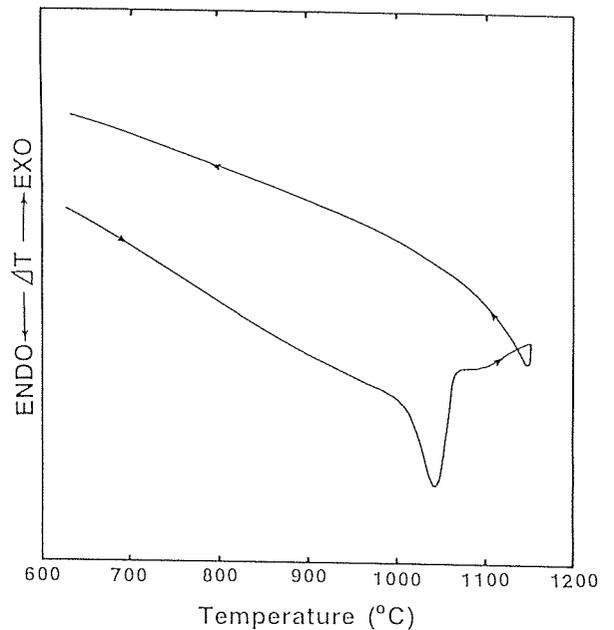


図6.19 三斜晶系の螢石型関連の結晶構造を有する相($\text{Bi}_{0.515}\text{Y}_{0.485}\text{O}_{1.5}$)の示差熱分析曲線

6.4 結論

本研究による Bi_2O_3 - Ln_2O_3 系の相平衡の検討結果、これまでに知られていなかった三種の低温安定相がピスマスに富む側で見出された。この事実は Ln_2O_3 の添加により δ - Bi_2O_3 (δ 相)が安定化されるという既往の研究をすべて修正することになる。すなわち、従来の安定化された δ 相は高温安定相が急冷凍結された状態であり、転移温度以下では準安定な状態である。低温安定相は、その生成速度が非常に遅いために、これまで見出されることなく、 δ 相が安定な相であると誤って認識されてきたのである。したがって、初期の目的である Ln_2O_3 添加による δ 相の安定化は困難であるとの結論になることから、他の酸化物の添加による安定化、換言すれば、相平衡を検討せねばならない。

参考文献

- 1) M. G. Hapase and V. B. Tare, Indian J. Pure Appl. Phys. **5**, 401 (1967).
- 2) T. Takahashi, H. Iwahara and T. Arao, J. Appl. Electrochem. **5**, 187 (1975).
- 3) R. K. Datta and J. P. Meehan, Z. Anorg. Allg. Chem. **383**, 328 (1971).
- 4) A. Watanabe and T. Kikuchi, Solid State Ionics **21**, 287 (1986).
- 5) A. Watanabe, Solid State Ionics **34**, 35 (1989).
- 6) A. Watanabe, M. Drache, J. P. Wignacourt, P. Conflant and J. C. Boivin, Solid State Ionics **67**, 25 (1993).
- 7) A. Watanabe, Solid State Ionics **79**, 84 (1995).
- 8) A. Watanabe, J. Solid State Chem. **120**, 32 (1995).
- 9) A. Watanabe, J. Solid State Chem. **124**, 287 (1996).
- 10) J. W. Visser, J. Appl. Crystallogr. **2**, 89 (1969).
- 11) D. E. Appleman and H. T. Evans, J., NTIS **PB-216**, 188 (1973).
- 12) P. Conflant, J. C. Boivin and D. Thomas, J. Solid State Chem. **35**, 192 (1980).
- 13) L. G. Sillen and B. Aurivillius, Z. Krist. **101**, 483 (1939).

7. 新しい多成分系酸化物のデザイン及び創成に関する研究

7.1 ホモロガス化合物 $(\text{RAO}_3)_n(\text{MO})_m$ の合成及び相平衡・結晶構造に関する研究

三価のインジウムイオン $\text{In}(\text{III})$ は、酸化物固体内で配位数として4または5, 6, 8を取ることができる柔軟性のあるイオンである¹⁾。これまでにいろいろな陽イオンとの組み合わせにより多様な複合酸化物が合成されている。これらの化合物のうちの幾つかは興味ある電氣的・光学的性質を持つことも既に知られている。

君塚²⁾らは $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}_3 - \text{M}'\text{O}$ (R: 希土類元素, M: 三価陽イオン元素, M': 二価陽イオン元素) の高温度に於ける相平衡状態図に関する研究を発表している。 $\text{In}(\text{III})$ のイオン半径は、希土類元素イオンのそれよりも小さい¹⁾が、上述のように取りうる配位数が多いことから、 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}_3 - \text{M}'\text{O}$ 系に出現する相は $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}_3 - \text{M}'\text{O}$ 系に比較してより多種類に及ぶことが容易に予想できる。それゆえ、イオン半径の外挿からは予想し難い結果を得ることが予想される。

以上の考察のもとに、 In_2O_3 を含む三成分系酸化物の平衡状態図を古典的急冷により決定し、そこに出現する化合物の構造を明らかにすることを試みた。

相平衡状態図の作成・結晶構造解析を行なうにあたって、以下の実験手法を用いた。

(1) 古典的急冷法による相平衡状態図の作成

出発原料として純度はいずれも99.9%または99.99%の In_2O_3 , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , ZnO , MgO を用いた。出発原料を所定比に秤量・混合したのち、白金管に封入し高温で加熱した後、室温に急冷した。

得られた試料を粉末X線回折法を用いて相の同定・格子定数の測定を行った。同じ試料を複数回加熱してもその粉末X線回折図形が変化しなくなった時点をもってその平衡に達したと結論した。

組成と相関係から相平衡状態図の作成をした。

(2) 結晶構造解析

得られた化合物の結晶構造は、X線回折法(粉末法および単結晶法)・電子線回折法により決定した。また、幾つかの試料についてその化学組成を、EPMAを用いて分析した。

7.2. 合成及び相平衡に関する研究

7.2.1 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnM}_2\text{O}_4 - \text{ZnO}$ 系 (M: Fe, Ga または Al) の相平衡^{3, 4, 5)}

7.2.1.1 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4 - \text{ZnO}$ 系の1350℃に於ける相平衡

$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4 - \text{ZnO}$ 系の1350℃に於ける相平衡状態図を図7.2.1に示した。この状態図の特徴は以下の通りである。

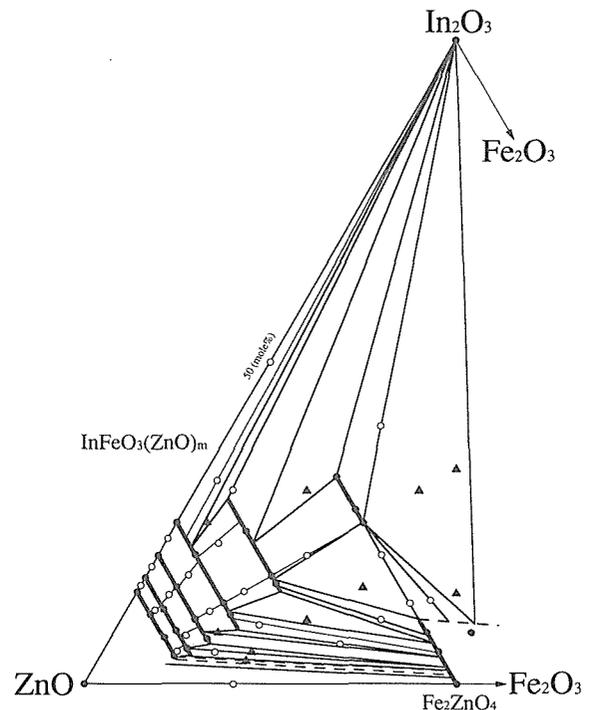


図7.2.1 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4 - \text{ZnO}$ 系の1350℃に於ける相平衡状態図 黒丸(●)は単一相・白丸(○)は二相共存・三角(▲)は三相共存の組成点を・太線は固溶領域を表わす。

(a) $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系には $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ と記述することが出来る層状ホモロガス化合物が存在する。

(b) $\text{ZnO} - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 系には $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ (m が11以上の自然数) と記述することができる層状ホモロガス化合物が存在する。この構造は $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ 型構造と類似しているが、それから僅かに歪んだ構造である。

(c) 三成分系の $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4 - \text{ZnO}$ 系には層状ホモロガス化合物 $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ (m : 自然数) が存在

し、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m - \text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ に固溶体が存在する。 表7.2.1 に得られた結果を文献値と共に示した。

表7.2.1 層状ホモロガス化合物 $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ の格子定数および固溶域

| 相 m | Kasper (8) | | Cannard and Tilley (9) | | Kimizuka et al. (10) | | Nakamura et al. (2) | | 固溶域(1350°C) 化合物 格子定数(nm) | 化合物 格子定数(nm) 固溶域 |
|------------|------------------------|--|------------------------|--|--------------------------|--|--|--|--|------------------------|
| | 温度(°C) 時間(時) 結晶系 | 化合物 格子定数 (nm) | 温度(°C) 時間(日) | 化合物 格子定数 (nm) | 温度(°C) 時間(日) 空間群 | 化合物 格子定数(nm) | 化合物 格子定数(nm) 固溶域 | 化合物 格子定数(nm) | | |
| I 1 | | | | | 1300 6 $R\bar{3}m$ | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_1$ a=0.3321(1) c=2.609(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_1$ a=0.3341(1) c=2.635(1) x=0.720 | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_1$ a=0.3320(1) c=2.610(1) | | |
| II 2 | 1550 2 Hex. | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ a=0.3376(1) c=2.3154(10) | | | 1300 13 $P6_3/mmc$ | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_2$ a=0.3309(1) c=2.257(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ a=0.3351(1) c=2.295(1) x=0.308 | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_2$ a=0.3309(1) c=2.258(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ a=0.3301(1) c=2.257(1) x=1.080 | |
| III 3 | 1200 12 Rho. | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ a=0.3355(1) c=4.251(20) | | | 1300 2 $R\bar{3}m$ | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_3$ a=0.3300(1) c=4.168(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ a=0.3351(1) c=4.248(1) | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_3$ a=0.3299(1) c=4.166(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ a=0.3286(1) c=4.168(1) x=1.168 | |
| IV 4 | 1200 50 Hex. | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ a=0.3339(2) c=3.352(2) | 1100 3 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ | 1450 2 $P6_3/mmc$ | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_4$ a=0.3294(1) c=3.299(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ a=0.3337(1) c=3.353(1) | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_4$ a=0.3292(1) c=3.298(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ a=0.3271(1) c=3.301(1) x=1.300 | |
| V 5 | 1050 100 Rho. | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ a=0.3327(1) c=5.8114(20) | 1100 3 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ | 1450 2 $R\bar{3}m$ | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_5$ a=0.3288(1) c=5.728(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ a=0.3326(1) c=5.810(1) | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_5$ a=0.3287(1) c=5.727(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ a=0.3265(1) c=5.734(1) x=1.333 | |
| VI 6 | | | 1100 3 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_6$ | 1450 1 $P6_3/mmc$ | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_6$ a=0.3283(1) c=4.336(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_6$ a=0.3316(1) c=4.394(1) | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_6$ a=0.3283(1) c=4.339(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_6$ a=0.3258(1) c=4.335(1) x=1.400 | |
| VII 7 | 1310 2 Rho. | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_7$ a=0.3313(1) c=7.362(4) | 1100 3 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_7$ | 1450 2 $R\bar{3}m$ | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_7$ a=0.3279(1) c=7.285(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_7$ a=0.3310(1) c=7.370(1) | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_7$ a=0.3279(1) c=7.286(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_7$ a=0.3256(1) c=7.289(1) x=1.440 | |
| VIII 8 | | | | | 1450 7 $P6_3/mmc$ | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_8$ a=0.3276(1) c=5.375(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_8$ a=0.3304(1) c=5.432(1) | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_8$ a=未定 c=5.374(17) | $\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_8$ a=未定 c=未定 1.44<x<1.64 | |
| IX 9 | | | 1100 7 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_9$ | 1450 3 $R\bar{3}m$ | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_9$ a=0.3274(1) c=8.841(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_9$ a=0.3299(1) c=8.926(1) | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_9$ a=0.3274(1) c=8.843(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_9$ a=0.3246(2) c=8.840(7) x=1.80 | |
| X 10 | | | | | 1450 7 $P6_3/mmc$ | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_{10}$ a=0.3272(1) c=6.402(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{10}$ a=未定 c=6.545(57) | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_{10}$ a=未定 c=6.427(69) | $\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_{10}$ a=未定 c=未定 1.74<x<1.89 | |
| XI 11 | | | 1100 3 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{11}$ | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{11}$ a=0.3292(1) c=10.49(1) | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_{11}$ a=0.3268(1) c=10.39(1) | $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{11}$ a=0.3238(1) c=10.34(1) | |
| XII 12 | | | | | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ a=未定 c=未定 | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_{12}$ a=未定 c=未定 | $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ a=0.3243(2) c=7.422(7) | |
| XIII 13 | | | | | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{13}$ a=0.3284(1) c=12.04(1) | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_{13}$ a=0.3269(2) c=11.96(1) | $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{13}$ a=0.3241(3) c=11.91(1) | |

注) 全て六方格子の格子定数
結晶系 Hex:六方晶系
Rho:三方晶系

InFeO₃(ZnO)_mおよびFe₂O₃(ZnO)_mが合成された温度と組成の関係を図7.2.2と図7.2.3に示した。

が存在する。表7.2.2に得られた結果を文献値と共に示した。

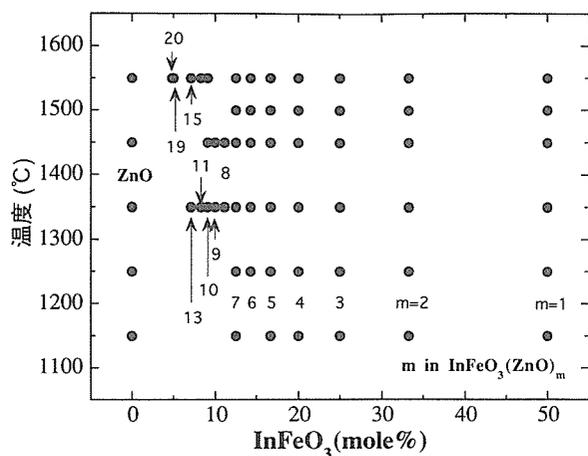


図7.2.2 InFeO₃(ZnO)_mが合成された温度と組成の関係 黒丸 (●) はその組成・温度で単一相が合成されたことを表わす。

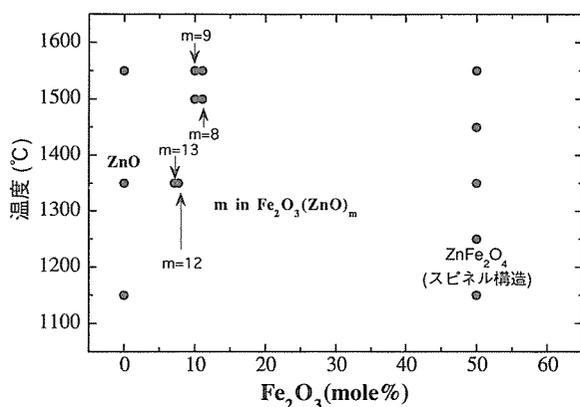


図7.2.3 Fe₂O₃(ZnO)_mが合成された温度と組成の関係 黒丸 (●) はその組成・温度で単一相が合成されたことを表わす。

7.2.1.2 In₂O₃–ZnGa₂O₄–ZnO系の1350℃に於ける相平衡

In₂O₃–ZnGa₂O₄–ZnO系の1350℃に於ける相平衡状態図を図7.2.4に示した。この状態図の特徴は以下の通りである。

(a) ZnO–ZnGa₂O₄系にはGa₂O₃(ZnO)_m (mが9以上の自然数)と記述することができる層状ホモガス化合物が存在する。この構造はInFeO₃(ZnO)_mともFe₂O₃(ZnO)_mとも異なる構造である (結晶構造の節を参照)。

(b) 三成分系In₂O₃–ZnGa₂O₄–ZnOには、(InGaO₃)₂(ZnO)及びInGaO₃(ZnO)_m (mが1以上)と表わすことのできる層状ホモガス化合物が存在し、かつそれぞれのmに対して部分系In₂O₃(ZnO)_m–InGaO₃(ZnO)_mに固溶体

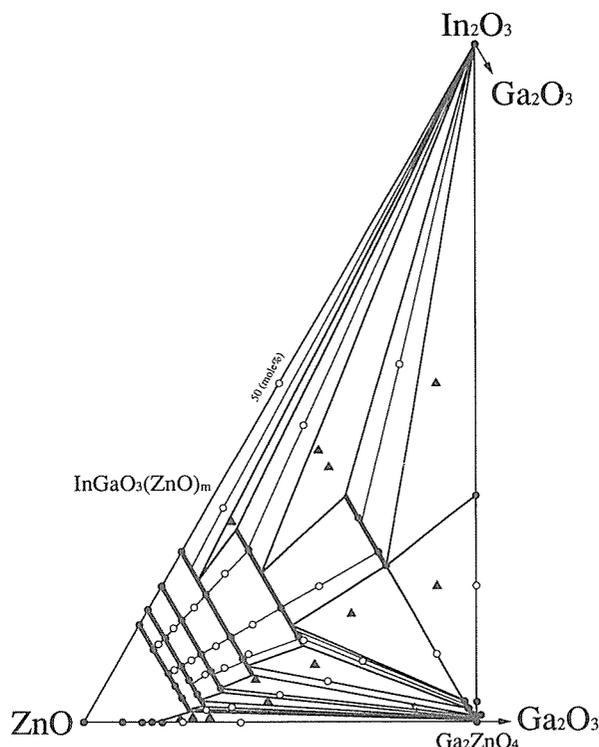


図7.2.4 In₂O₃–ZnGa₂O₄–ZnO系の1350℃に於ける相平衡状態図 黒丸 (●) は単一相・白丸 (○) は二相共存・三角 (▲) は三相共存の組成点を、太線は固溶領域を表わす。

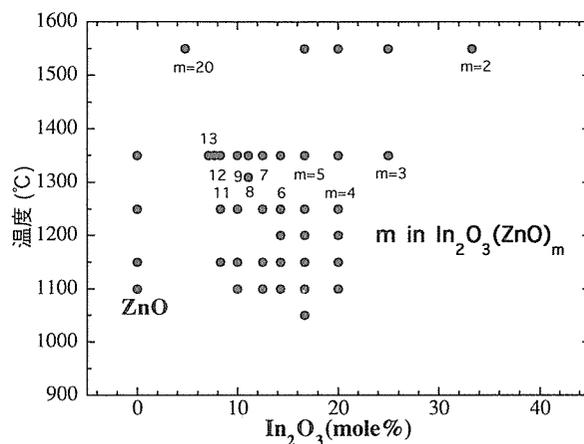


図7.2.5 In₂O₃(ZnO)_mが合成された温度と組成の関係 黒丸 (●) はその組成・温度で単一相が合成されたことを表わす。

In₂O₃(ZnO)_mとInGaO₃(ZnO)_mとGa₂O₃(ZnO)_mが合成された温度と組成の関係を図7.2.5および図7.2.6・図7.2.7に示した。

表7.2.2 層状ホモロガス化合物 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ の格子定数および固溶域

| 相 m | Kasper(8) | | Cannard and Tilley(9) | | Kimizuka et al.(10,11) | | Nakamura et al.(2,3) 固溶域(1350℃) | | 化合物 格子定数(nm) | 化合物 格子定数(nm) |
|------------|-----------------------|--|-----------------------|--|--------------------------|---|---|--|--|-----------------|
| | 温度(℃) 時間(時) 結晶系 | 化合物 格子定数 (nm) | 温度(℃) 時間(日) | 化合物 格子定数 (nm) | 温度(℃) 時間(日) 空間群 | 化合物 格子定数(nm) | 化合物 格子定数(nm) | 化合物 格子定数(nm) | | |
| | | $(\text{InGaO}_3)_2(\text{ZnO})$ n=2 | | | 1450 6 $P6_3/mmc$ | $(\text{InGaO}_3)_2(\text{ZnO})$ a=0.3308 c=2.949 | | $(\text{InGaO}_3)_2(\text{ZnO})$ a=0.3306(1) c=2.946(1) | | |
| I 1 | | | | | 1450 1 $R\bar{3}m$ | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_1$ a=0.3295(1) c=2.607(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_1$ a=0.3328(1) c=2.644(1) x=0.67 | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_1$ a=0.3296(1) c=2.602(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_1$ a=0.3286(1) c=2.601(1) x=1.08 | |
| II 2 | 1550 2 Hex. | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ a=0.3376(1) c=2.3154(10) | | | 1300 5 $P6_3/mmc$ | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ a=0.3292(1) c=2.252(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ a=0.3343(1) c=2.297(1) x=0.32 | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ a=0.3292(1) c=2.251(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ a=0.3258(1) c=2.262(1) x=1.32 | |
| III 3 | 1200 12 Rho. | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ a=0.3355(1) c=4.2515(20) | | | 1450 4 $R\bar{3}m$ | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ a=0.3288(1) c=4.156(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ a=0.3351(1) c=4.248(1) | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ a=0.3288(1) c=4.156(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ a=0.3242(1) c=4.184(1) x=1.46 | |
| IV 4 | 1200 50 Hex. | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ a=0.3339(2) c=3.352(2) | 1100 3 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ | 1450 6 $P6_3/mmc$ | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ a=0.3284(1) c=3.289(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ a=0.3337(1) c=3.353(1) | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$ a=0.3284(1) c=3.289(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ a=0.3234(1) c=3.316(4) x=1.54 | |
| V 5 | 1050 100 Rho. | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ a=0.3327(1) c=5.8114(20) | 1100 3 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ | 1450 8 $R\bar{3}m$ | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ a=0.3280(1) c=5.714(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ a=0.3326(1) c=5.810(1) | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ a=0.3280(1) c=5.713(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ a=未定 c=未定 1.68<x<1.72 | |
| VI 6 | | | 1100 3 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_6$ | 1450 10 $P6_3/mmc$ | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_6$ a=0.3275(1) c=4.326(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_6$ a=0.3316(1) c=4.394(1) | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_6$ a=0.3277(2) c=4.299(4) | $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_6$ a=0.3229(1) c=4.355(2) 1.68<x<1.79 | |
| VII 7 | 1310 2 Rho. | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_7$ a=0.3313(1) c=7.362(4) | 1100 3 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_7$ | 1450 2 $R\bar{3}m$ | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_7$ a=0.3274(1) c=7.274(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_7$ a=0.3310(1) c=7.370(1) | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_7$ a=0.3276(1) c=7.279(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_7$ a=未定 c=未定 1.70<x<1.74 | |
| VIII 8 | | | | | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_8$ a=0.3304(1) c=5.432(1) | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_8$ a=未定 c=未定 | $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_8$ a=未定 c=未定 1.60<x<1.68 | |
| IX 9 | | | 1100 7 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_9$ | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_9$ a=0.3299(1) c=8.926(1) | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_9$ a=0.3270(1) c=8.828(2) | $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_9$ a=未定 c=未定 1.56<x<1.72 | |
| X 10 | | | | | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{10}$ a=未定 c=6.545(57) | | $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_{10}$ a=未定 c=未定 1.47<x<1.67 | |
| XI 11 | | | 1100 3 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{11}$ | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{11}$ a=0.3292(1) c=10.49(1) | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_{11}$ a=0.3266(1) c=10.38(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_{11}$ a=未定 c=未定 1.57<x<1.64 | |
| XII 12 | | | | | | | | | $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_{12}$ a=未定 c=未定 1.00<x<1.64 | |
| XIII 13 | | | | | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{13}$ a=0.3284(1) c=12.04(1) | $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_{13}$ a=0.3258(1) c=11.92(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_{13}$ a=未定 c=未定 1.49<x<1.75 | |

注) 全て六方格子の格子定数
結晶系 Hex:六方晶系
Rho:三方晶系

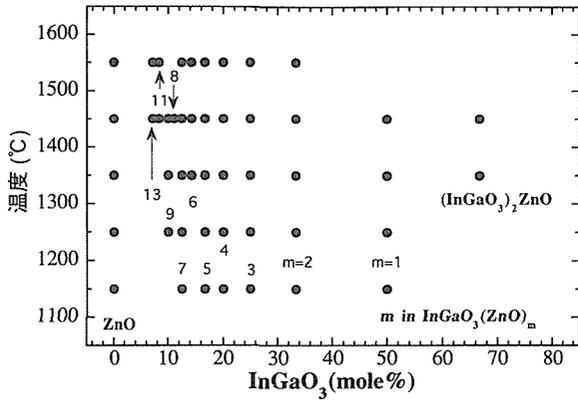


図7.2.6 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ が合成された温度と組成の関係 黒丸 (●) はその組成・温度で単一相が合成されたことを表わす。

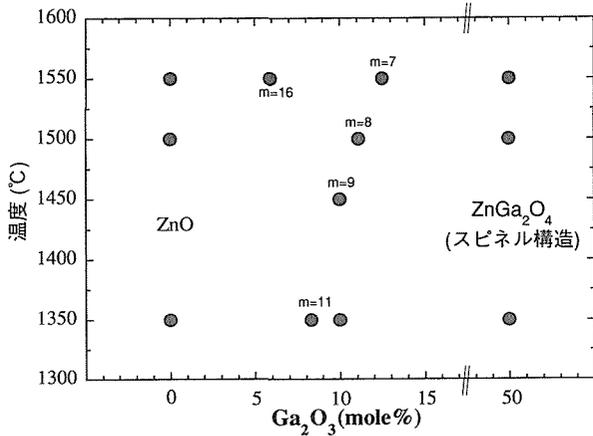


図7.2.7 $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ が合成された温度と組成の関係 黒丸 (●) はその組成・温度で単一相が合成されたことを表わす。

7.2.1.3 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnAl}_2\text{O}_4 - \text{ZnO}$ 系 1350°C に於ける相平衡

$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnAl}_2\text{O}_4 - \text{ZnO}$ 系の 1350°C に於ける相平衡状態図を図7.2.8に示した。この状態図の特徴は以下の通りである。

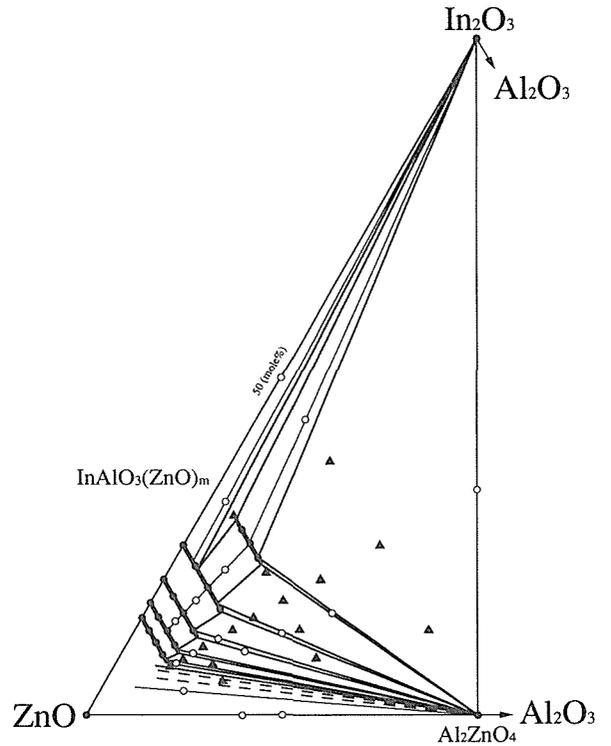


図7.2.8 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnAl}_2\text{O}_4 - \text{ZnO}$ 系の 1350°C に於ける相平衡状態図 黒丸 (●) は単一相・白丸 (○) は二相共存・三角 (▲) は三相共存の組成点を、太線は固溶領域を表わす。

(a) $\text{ZnO} - \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 系には、 $\text{ZnO} - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 系、 $\text{ZnO} - \text{ZnGa}_2\text{O}_4$ 系に存在したものと同様の層状ホモロガス化合物 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ (m は自然数) は存在しない。またこの二成分系においてスピネル相 ZnAl_2O_4 と共存する ZnO 相の格子定数と出発物質としての酸化亜鉛のそれとに差が認められなかったことから、 ZnO 相に固溶域はないと結論した。

(b) 三成分系 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnAl}_2\text{O}_4 - \text{ZnO}$ には、 $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ (m が 9 以上の自然数) が存在し、かつそれぞれの m に対して部分系 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m - \text{InAlO}_3(\text{ZnO})_m$ に固溶体が存在する。表7.2.3に得られた結果と文献値とを共に示した。

表7.2.3 層状ホモロガス化合物 $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_n$ の格子定数および固溶域

| 相 m | Kasper(8) | | Cannard and Tilley(9) | | Kimizuka et al.(10) | | Nakamura et al.(2,4) 固溶域(1350℃) | | |
|------------|-----------------------|--|-----------------------|--|--------------------------|---|--|--|--|
| | 温度(℃) 時間(時) 結晶系 | 化合物 格子定数 (nm) | 温度(℃) 時間(日) | 化合物 格子定数 (nm) | 温度(℃) 時間(日) 空間群 | 化合物 格子定数(nm) | 化合物 格子定数(nm) | 化合物 格子定数(nm) | 化合物 格子定数(nm) 固溶域 |
| I 1 | | | | | 1550 1 $R\bar{3}m$ | $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_1$ a=0.3309(1) c=2.633(1) | | | x=0.720 |
| II 2 | 1550 2 Hex. | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ a=0.3376(1) c=2.3154(10) | | | 1422 4 $P6_3/mmc$ | $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_2$ a=0.3295(1) c=2.256(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ a=0.3336(1) c=2.296(1) x'=1.70 | $\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_2$ a=0.3298(1) c=2.259(1) | 0.680<x<0.684 |
| III 3 | 1200 12 Rho. | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ a=0.3355(1) c=4.251(20) | | | 1450 6 $R\bar{3}m$ | $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_3$ a=0.3272(1) c=4.135(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ a=0.3326(1) c=4.248(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_3$ a=0.3270(1) c=4.148(1) x=0.770 | |
| IV 4 | 1200 50 Hex. | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ a=0.3339(2) c=3.352(2) | 1100 3 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ | 1450 2 $P6_3/mmc$ | $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_4$ a=0.3277(1) c=3.272(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ a=0.3337(1) c=3.353(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ a=0.3277(1) c=3.272(1) | 0.84<x<0.85 |
| V 5 | 1050 100 Rho. | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ a=0.3327(1) c=5.8114(20) | 1100 3 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ | 1450 2 $R\bar{3}m$ | $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_5$ a=0.3272(1) c=5.680(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ a=0.3326(1) c=5.810(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ a=0.3270(1) c=5.683(1) | 0.870<x<0.884 |
| VI 6 | | | 1100 3 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_6$ | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_6$ a=0.3316(1) c=4.394(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_6$ a=未定 c=未定 | 0.889<x<1.000 |
| VII 7 | 1310 2 Rho. | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_7$ a=0.3313(1) c=7.362(4) | 1100 3 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_7$ | 1450 4 $R\bar{3}m$ | $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_7$ a=0.3263(1) c=7.224(1) | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_7$ a=0.3310(1) c=7.370(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_7$ a=0.3265(1) c=7.236(1) x=0.92 | |
| VIII 8 | | | | | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_8$ a=0.3304(1) c=5.432(1) | $\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3(\text{ZnO})_8$ a=未定 c=未定 | x=未定 |
| IX 9 | | | 1100 7 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_9$ | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_9$ a=0.3299(1) c=8.926(1) | | $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_9$ a=0.3262(1) c=8.795(1) |
| X 10 | | | | | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{10}$ a=未定 c=6.545(57) | | $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_{10}$ a=未定 c=未定 |
| XI 11 | | | 1100 3 | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{11}$ | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{11}$ a=0.3292(1) c=10.49(1) | | $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_{11}$ a=0.3259(1) c=10.35(1) |
| XIII 13 | | | | | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{13}$ a=0.3284(1) c=12.04(1) | | $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_{13}$ a=0.3258(1) c=11.92(1) |
| XV 15 | | | | | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{15}$ a=0.3282(1) c=13.60(1) | | $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_{15}$ a=0.3257(1) c=13.47(1) |
| XVII 17 | | | | | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{17}$ a=0.3279(1) c=15.17(1) | | $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_{17}$ a=0.3257(1) c=15.03(1) |
| XIX 19 | | | | | | | $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{19}$ a=0.3276(1) c=16.73(1) | | $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_{19}$ a=0.3256(1) c=16.59(1) |
| XXI 21 | | | | | | | | | $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_{21}$ a=0.3254(1) c=18.14(1) |

注) 全て六方格子の格子定数
結晶系 Hex:六方晶系
Rho:三方晶系

7.2.1.4 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4 - \text{ZnO}$ 系の 1350°C に於ける相平衡

$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4 - \text{ZnO}$ 系の 1350°C に於ける相平衡状態図を図 7.2.9 に示した。この状態図の特徴は以下の通りである。

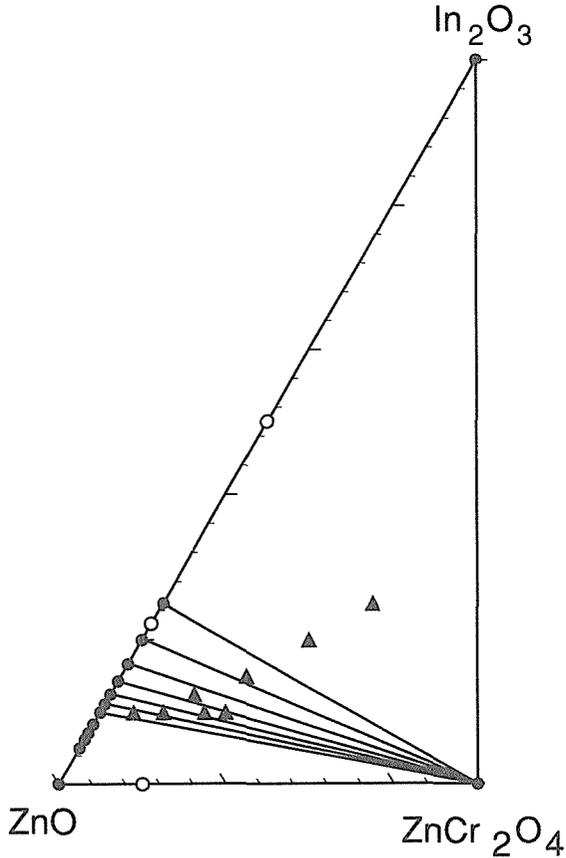


図 7.2.9 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4 - \text{ZnO}$ 系の 1350°C に於ける相平衡状態図 黒丸 (●) は単一相・白丸 (○) は二相共存・三角 (▲) は三相共存の組成点を、太線は固溶領域を表わす。

(a) $\text{ZnO} - \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 系において ZnO 相の固溶域は認められなかった (Cr_2O_3 の固溶による ZnO の格子定数の変化は認められなかった。)

(b) 三成分系 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4 - \text{ZnO}$ には、定比組成の層状ホモガス化合物 $\text{InCrO}_3(\text{ZnO})_m$ は存在せず、かつ部分系 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m - \text{InCrO}_3(\text{ZnO})_m$ にも固溶域が認められなかった。

7.2.2 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{M}'\text{O}$ 系 ($\text{M}' : \text{Mg}$ または Zn) の 1350°C に於ける相平衡

7.2.2.1 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{MgO}$ 系の 1350°C に於ける相平衡

$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{MgO}$ 系の 1350°C に於ける相平衡状

態図を図 7.2.10 に示した。この状態図の特徴は以下の通りである。

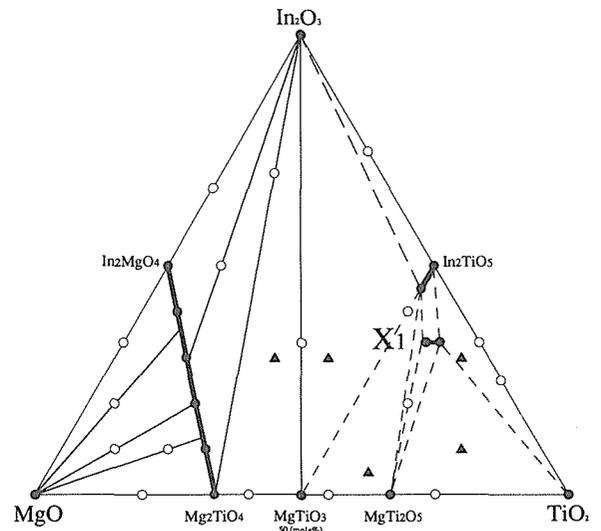


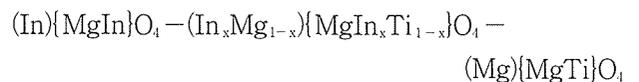
図 7.2.10 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{MgO}$ 系の 1350°C に於ける相平衡状態図 黒丸 (●) は単一相・白丸 (○) は二相共存・三角 (▲) は三相共存の組成点を、太線は固溶領域を表わす。

(a) $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系に In_2TiO_5 が、 $\text{MgO} - \text{TiO}_2$ 系に Mg_2TiO_4 (スピネル型構造) および MgTiO_3 (イルメナイト構造)・ MgTi_2O_5 (擬ブルッカイト型構造) が、 $\text{MgO} - \text{In}_2\text{O}_3$ 系に MgIn_2O_4 (スピネル型構造) が、それぞれ存在する。

(b) 三成分系 $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{MgO}$ の部分系 $\text{MgIn}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (スピネル型構造) の全域固溶体および $\text{In}_8\text{Ti}_7\text{MgO}_{27}$ (以下 X1 相と名付ける) が存在する。

部分系 $\text{MgIn}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ におけるスピネル型構造をもつ化合物の固溶体の組成と格子定数との関係を図 7.2.11 に示した。

化合物 MgIn_2O_4 及び Mg_2TiO_4 は共に逆スピネル型であり、かつ組成と格子定数との関係が (図 7.2.11) が直線的に変化していることからスピネル型化合物内の陽イオン分布は以下の通りであると推定した。



ここで (In) は 4 配位席に In が、 $\{\text{MgIn}\}$ は 6 配位席に In と Mg が存在することを表わす。

X1 相の結晶構造は、化合物 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (パイロクロア構造) との比較によって、歪んだパイロクロア構造であると推定した。 $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系及び $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系には $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 及び $\text{Sc}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (いずれもパイロクロア構造) がそれぞれ存在する。

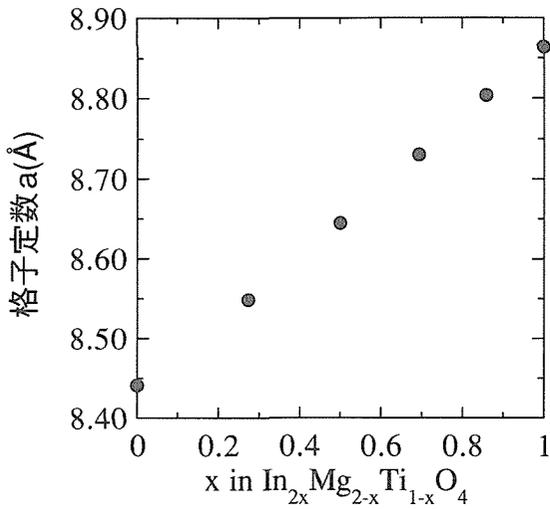


図7.2.11 $MgIn_2O_4 - Mg_2TiO_4$ 系に於けるスピネル型構造をもつ化合物の固溶体の組成と格子定数との関係。

しかし、 $In_2O_3 - TiO_2$ 系には化合物 $In_2Ti_2O_7$ も存在しない。第三成分として MgO を共存させることにより、歪んだパイロクロア構造をもつ安定相が出現すると結論した。

7.2.2.2 $In_2O_3 - TiO_2 - ZnO$ 系の $1350^\circ C$ に於ける相平衡

$In_2O_3 - TiO_2 - ZnO$ 系の $1350^\circ C$ に於ける相平衡状態図を図7.2.12に示した。この状態図の特徴は以下の通りである。

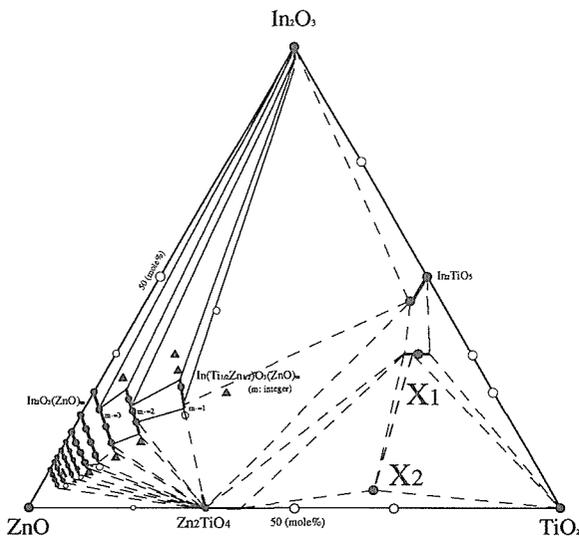


図7.2.12 $In_2O_3 - TiO_2 - ZnO$ 系の $1350^\circ C$ に於ける相平衡状態図 黒丸 (●) は単一相・白丸 (○) は二相共存・三角 (▲) は三相共存的組成点を、太線は固溶領域を表わす。

二成分系

(a) 部分系 $ZnO - TiO_2$ には Zn_2TiO_4 (スピネル型構造) と $ZnTiO_3$ (イルメナイト型構造) が存在する。しかし $ZnTi_2O_5$ は存在しない。 TiO_2 の固溶による ZnO の格子定数の変化は認められなかった。

三成分系 $In_2O_3 - TiO_2 - ZnO$

(b) $In(Ti_{1/2}Zn_{1/2})O_3(ZnO)_m$ と記述することができる層状ホモガス相が存在し、かつそれぞれの m に対して部分系 $In_2O_3(ZnO)_m - In(Ti_{1/2}Zn_{1/2})O_3(ZnO)_m$ に固溶体が存在する。

(c) $In_2O_3 - TiO_2 - MgO$ 系に出現した X 1 相と同型の相が存在する。

(d) $ZnO : TiO_2 = 1 : 2$ (mole 比) の組成点近傍に擬ブルックライト型構造に類似した構造を持つ相 (これを X 2 相と名付ける) が存在する。

7.2.3. $In_2O_3 - Nb_2O_5 - M'O$ 系 ($M' : Mg$ または Zn) の $1250^\circ C$ に於ける相平衡

7.2.3.1 $In_2O_3 - Nb_2O_5 - MgO$ 系の $1250^\circ C$ に於ける相平衡

$In_2O_3 - Nb_2O_5 - MgO$ 系の $1250^\circ C$ に於ける相平衡状態図を図7.2.13に示す。この状態図の特徴は以下の通りである。

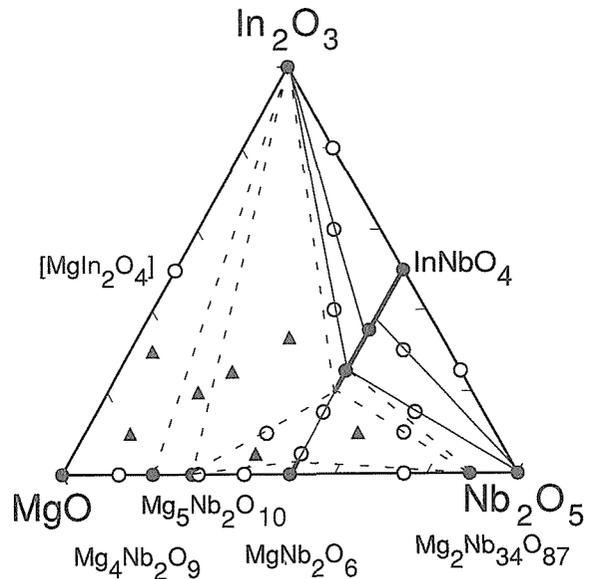


図7.2.13 $In_2O_3 - Nb_2O_5 - MgO$ 系の $1250^\circ C$ に於ける相平衡状態図 黒丸 (●) は単一相・白丸 (○) は二相共存・三角 (▲) は三相共存的組成点を、太線は固溶領域を表わす。

二成分系

(a) $In_2O_3 - Nb_2O_5$ 系に $InNbO_4$ が、 $Nb_2O_5 - MgO$ 系に

$Mg_4Nb_2O_9$, $Mg_5Nb_2O_{10}$, $MgNb_2O_6$, $Mg_2Nb_{34}O_{87}$ が存在する。 $MgO - In_2O_3$ 系にはこの温度で複酸化物は存在しなかった。

三成分系

(b) 部分系 $InNbO_4 - MgNb_2O_6$ に $InNbO_4$ および $MgNb_2O_6$ の固溶体が存在する。その他に三成分系の化合物は存在しない。

7.2.3.2 $In_2O_3 - Nb_2O_5 - ZnO$ 系の 1250 °C に於ける相平衡

$In_2O_3 - Nb_2O_5 - ZnO$ 系の 1250 °C に於ける相平衡状態図を図 7.2.14 に示す。この状態図の特徴は以下の通りである。

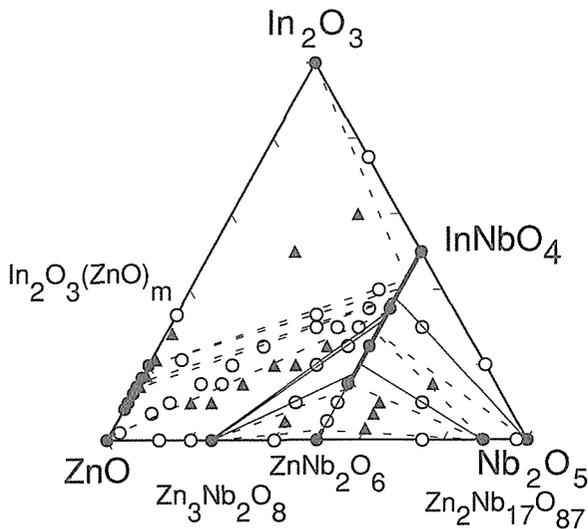


図 7.2.14 $In_2O_3 - Nb_2O_5 - ZnO$ 系の 1250 °C に於ける相平衡状態図 黒丸 (●) は単一相・白丸 (○) は二相共存・三角 (▲) は三相共存の組成点を, 太線は固溶領域を表わす。

二成分系

(a) $In_2O_3 - Nb_2O_5$ 系に $InNbO_4$ が, $Nb_2O_5 - ZnO$ 系に $Zn_3Nb_2O_8$, $ZnNb_2O_6$, $Zn_2Nb_{34}O_{87}$ が, $ZnO - In_2O_3$ 系に層状ホモガス化合物 $In_2O_3(ZnO)_m$ (m が 4 以上) が存在する。

三成分系

(b) 部分系 $InNbO_4 - MgNb_2O_6$ に $InNbO_4$, $MgNb_2O_6$ のそれぞれから固溶体が存在する。

(c) 層状ホモガス化合物 $In_2O_3(ZnO)_m$ (m が 4 以上) の固溶体が $In(Ti_{1/2}Zn_{1/2})O_3(ZnO)_m$ 方向に向かってわずかに存在する。

7.3 結晶構造に関する研究

7.3.1 $LuFeO_3(ZnO)_m$ 及び $In_2O_3(ZnO)_m$, $InFeO_3(ZnO)_m$, $InGaO_3(ZnO)_m$, $InAlO_3(ZnO)_m$ の結晶構造

出発物質 Lu_2O_3 と Fe_2O_3 と ZnO を 1550 °C で固相反応法により育成した単結晶 $LuFeO_3(ZnO)_m$ ($m = 1$ と 4, 5, 6) の結晶構造解析を単結晶 X 線回折法によって行なった。得られた結晶構造を図 7.3.1 (a, b, c) に示した。これらの結晶構造の特徴は以下の通りである。

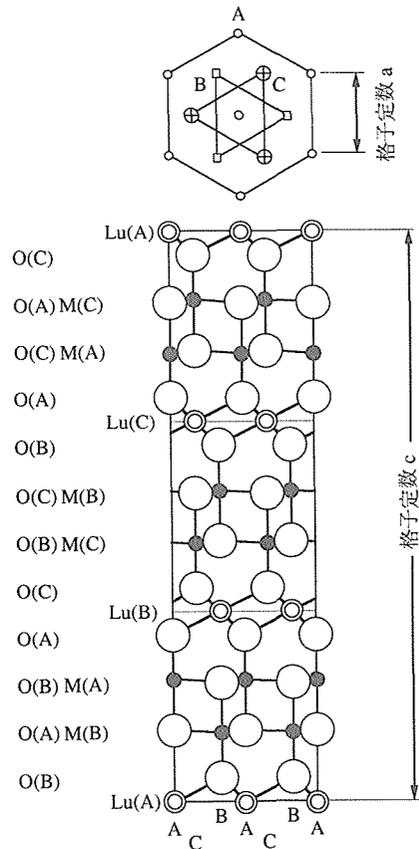


図 7.3.1.a $LuFeO_3(ZnO)_1$ の結晶構造 二重丸 (◎) は六配位席の $Lu(III)$ を, 黒丸 (●) は五配位席の $Fe(III)$ もしくは $Zn(II)$ を, 白丸 (○) は酸素イオンを表わす。(A) は三角格子の A 席を表わす。

(a) 全てのイオンは二次元三角格子上に位置する。

(b) $Lu(III)$ は酸素の八面体 6 配位の位置に存在し, $Fe(III)$ 及び $Zn(II)$ は酸素の三方両錐体 5 配位の位置に存在する。

$In_2O_3(ZnO)_m$ 及び $InFeO_3(ZnO)_m$ ・ $InGaO_3(ZnO)_m$ ・ $InAlO_3(ZnO)_m$ の結晶構造は, 粉末 X 線回折法により $LuFeO_3(ZnO)_m$ と同型であると推定した。 $In_2O_3(ZnO)_m$ ($m = 3 - 5$) と $InFeO_3(ZnO)_m$ ($m = 1 - 3$ と 7, 11, 13, 15 と 19) と $InGaO_3(ZnO)_m$ ($m = 3$) については, それらの単結晶を固相反応法 (出発物質は In_2O_3 , Fe_2O_3 ,

Ga₂O₃, ZnO) により育成し, ワイセンベルグ法により LuFeO₃(ZnO)_m と同型であることを確認した。

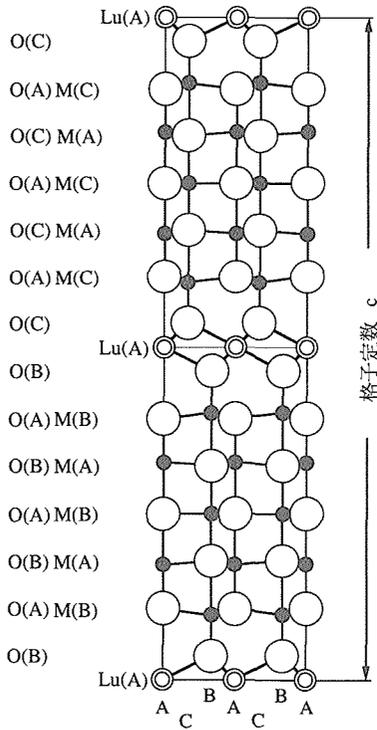


図7.3.1.b LuFeO₃(ZnO)₄の結晶構造 二重丸(◎)は六配位席のLu(Ⅲ)を, 黒丸(●)は五配位席のFe(Ⅲ)もしくはZn(Ⅱ)を, 白丸(○)は酸素イオンを表わす。(A)は三角格子のA席を表わす。

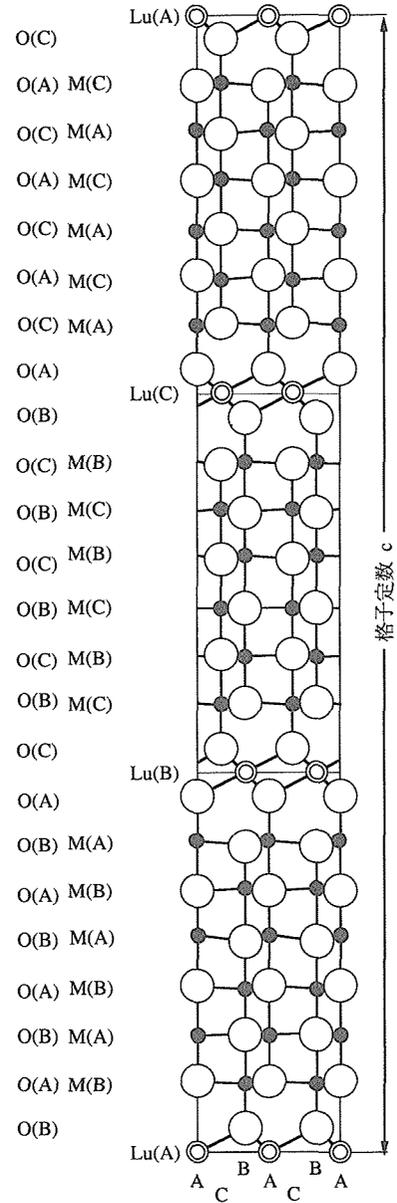


図7.3.1c LuFeO₃(ZnO)₅の結晶構造 二重丸(◎)は六配位席のLu(Ⅲ)を, 黒丸(●)は五配位席のFe(Ⅲ)もしくはZn(Ⅱ)を, 白丸(○)は酸素イオンを表わす。(A)は三角格子のA席を表わす。

7.3.2 Fe₂O₃(ZnO)_m (m = 自然数) の結晶構造

Fe₂O₃(ZnO)_m (m = 8と9) についてワイセンベルグ写真の撮影及び四軸自動X線回折装置による強度測定を行なった。解析の結果, この化合物はInFeO₃(ZnO)_m型構造が歪んだ構造をもっていると推定した。これらの格子定数を表7.3.1に示した。

単結晶法による以上の結論から粉末X線回折法だけでなく単結晶法からも, ZnO-ZnFe₂O₄系に, ZnO相の連続的な固溶体が存在するのではなく, Fe₂O₃(ZnO)_mと表

表7.3.1 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 8$ 及び 9) の格子定数

| ホモロガス化合物 | 単結晶データ(格子定数と空間群) | 単結晶回折計 | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ の六方格子の格子定数 a_h, c_h と $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ の格子の格子定数との 関係 |
|---------------------------------------|---|--|---|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_8$ | Ccmm(斜方晶系) $a_o = 5.60(\text{\AA})$ $b_o = 68.4(\text{\AA})$ $c_o = 53.7(\text{\AA})$ | $a_o = 5.5987(4)(\text{\AA})$ $b_o = 68.358(7)(\text{\AA})$ $c_o = 53.67(4)(\text{\AA})$ | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_8$ の空間群 $P6_3/mmc$ (六方晶系) $a_h = (0.5) \times [(a_o)^2 + (b_o/(21))^2]^{1/2} = 3.2838(\text{\AA})$ $c_h = c_o$ |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_9$ | $C2/m$ (単斜晶系) $a_m = 5.60(\text{\AA})$ $b_m = 68.1(\text{\AA})$ $c_m = 29.5(\text{\AA})$ $\beta_m = 94.2(^{\circ})$ | | $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_9$ の空間群 $R\bar{3}m$ (三方晶系) $a_h = (0.5) \times [(a_m)^2 + (b_m/(21))^2]^{1/2} = 3.24(\text{\AA})$ $c_h = [9 \times (c_m)^2 - (a_m)^2]^{1/2} = 88.4(\text{\AA})$ |

わすことができる離散的なホモロガス化合物が存在すると結論した。

7.3.3 $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = \text{自然数}$) の結晶構造

$\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 7-9$ と 16) についてワイゼンベル

グ写真の撮影及び四軸自動X線回折装置による強度測定を行なった。解析の結果、この化合物は $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ とは異なった構造に属するホモロガス相であると推定した。これらの格子定数を表7.3.2に示した。

表7.3.2 $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 7-9$ 及び 16) の格子定数

| ホモロガス化合物 | 測定法 | a(Å) | b(Å) | c(Å) |
|--|------|-----------|-----------|-----------|
| $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_7$ | 単結晶法 | 3.2512(1) | 19.654(3) | 27.745(4) |
| $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_8$ | 単結晶法 | 3.2497(1) | 19.682(3) | 30.684(3) |
| $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_9$ | 単結晶法 | 3.2520(1) | 19.707(4) | 33.603(5) |
| $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_9$ | 粉末法 | 3.250(1) | 19.69(1) | 33.56(1) |
| $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{16}$ | 単結晶法 | 3.2534(1) | 19.764(3) | 54.208(5) |

参考文献

- 1) R. D. Shanon and C. T. Prewitt, Acta Cryst. **B25**, 925 (1969).
- 2) M. Nakamura, N. Kimizuka and T. Mohri, J. Solid State Chem., **86**, 16 (1990).
- 3) M. Nakamura, N. Kimizuka and T. Mohri, J. Solid State Chem., **93**, 298 (1991).
- 4) M. Nakamura, N. Kimizuka, T. Mohri and M. Isobe, J. Solid State Chem., **105**, 535 (1993).
- 5) N. Kimizuka, M. Isobe, M. Nakamura and T. Mohri, J. Solid State Chem., **103**, 394 (1993).
- 6) N. Kimizuka, M. Isobe, and M. Nakamura, J. Solid State Chem., **116**, 170 (1995).
- 7) N. Kimizuka, E. Takayama-Muromachi and K. Siratori, "Hand - Book on the Physics and Chemistry of Rare Earths" Vol. **13**, Chapter 90, 283 (1990) edited by K. A. Gschneidner, Jr. and LeRoy Eyring, North - Holland Pub. Co. (Amsterdam Netherlands).
- 8) K. Kasper, Z. Anorg. Allg. Chem., **349**, 113 (1967).
- 9) P. J. Cannard and R. J. D. Tillery, J. Solid State Chem., **73**, 418 (1988).
- 10) N. Kimizuka, T. Mohri, Y. Matsui and K. Siratori, J. Solid State Chem., **74**, 98 (1989).
- 11) N. Kimizuka, and T. Mohri, J. Solid State Chem., **60**, 382 (1985).

8. 合成情報の解析・評価による物質設計システムの確立に関する研究

8.1 $R_2O_3-M_2O_3-M'O$ 系の相平衡状態図・ $RMO_3(M'O)$

及び $(RMO_3)_n(M'O)_m$ の結晶構造と物性の体系化

希土類元素酸化物-遷移金属酸化物系には、ガーネット型、ペロフスカイト型、 YFe_2O_4 型等の結晶構造を持つ興味深い物性をもつ化合物が存在する。我々はこれらの中から三価の鉄属遷移金属を含む $R_2O_3-M_2O_3-M'O$ 系 (R: 希土類元素, M: 三価陽イオン元素, M': 二価陽イオン元素) の相平衡状態図・そこに出現する相の熱力学的変数・結晶構造・物性についての体系化を試みた。^{1, 2, 3)}

具体的な項目は以下の通りである。なお、各項目の内容の詳細は文献¹⁾を参照して下さい。

The systems $R_2O_3-M_2O_3-M'O$

[R: In, Sc, Y or lanthanides,

M: Fe, Ga or Al,

M': divalent cation elements]

1. Introduction and scope

2. Phase relations

2.1 Experimental method

2.2 The phase relations in the systems $R_2O_3-Fe_2O_3-Fe$ determined by means of the gravimetric method with controlling oxygen fugacity

2.2.1 R = La, Pr and Nd (Type: A)

2.2.2 The system Ce_2O_3-Fe-O (Type: A)

2.2.3 R = Sm, Eu, Gd, Tb and Dy (Type: B)

2.2.4 R = Y, Ho, Er and Tm (Type: C)

2.2.5 R = Yb and Lu (Type: D)

2.3 The phase relations in the systems $Yb_2O_3-M_2O_3-M'O$ and $In_2O_3-M_2O_3-M'O$ [M: Fe, Ga or Cr, M': Co, Ni, Cu and Zn]

2.3.1 The systems $Yb_2O_3-Fe_2O_3-M'O$

2.3.2 The systems $Yb_2O_3-Ga_2O_3-M'O$

2.3.3 The systems $Yb_2O_3-Cr_2O_3-M'O$

2.3.4 The systems $In_2O_3-M_2O_3-M'O$

2.4 The phase relations in the system $Eu_2O_3-Fe_2O_3-SrO$

2.5 Single crystal growth

3. Thermochemistry

The Gibbs free energy change, enthalpy change and entropy change for the compounds in the systems $R_2O_3-Fe_2O_3-Fe$

3.1 $RFeO_3$ (perovskite) [R: Y and lanthanides]

3.2 $R_3Fe_5O_{12}$ (garnet) [R: Y and Sm-Lu]

3.3 RFe_2O_4 [R: Y and Ho-Lu] and $R_2Fe_3O_7$ [R: Yb and Lu]

4. Crystal chemistry of the $(RMO_3)_n(M'O)_m$ -type compound

4.1 Crystal structure of (1, 1)- and (2, 1)-type compounds

4.2 Construction of the crystal lattice of (n, m)-type compounds

4.3 The lattice parameters of the (n, m)-type compounds

4.4 Atomic levels of 3d states

4.5 Structure types of AB_2O_4 oxides

5. Electronic structure and Verwey transition

5.1 Verwey type phase transition

5.2 Hopping frequency of charge carriers

5.3 Transport phenomena

6. Magnetic properties

6.1 Magnetization

6.1.1 Induction of ferromagnetic net moment

6.1.2 Cases without $Fe[2+]$

6.1.3 Field heating effect

6.2 Spin correlation and magnetic structure

6.2.1 Magnetic Bragg lines along the c^* -axis

6.2.2 Neutron diffraction on polycrystals

6.2.3 Interlayer correlation in $LuFe_2O_4$

6.2.4 Information from Mössbauer spectroscopy

6.3 Antiferromagnetism in $RFeM'O_4$

6.3.1 Antiferromagnetism on a triangular lattice

6.3.2 Frustration and net moment induction

6.3.3 Response to disturbance and phase transformation in frustrated systems

6.3.4 Relaxation time of the system and thermoremanent magnetization

References

Acknowledgements

参考文献

- 1) N. Kimizuka, E. Takayama – Muromachi and K. Siratori, The $R_2O_3-M_2O_3-M'O$ system (R : In, Sc, Y or lanthanide, M : Fe, Ga or Al, M' : divalent cation element) Hand-Book on the Physics and Chemistry of Rare Earths, **Vol. 13**, Chapter 90, 283 (1990). North-Holland Pub. Co. (Amsterdam. Netherlands)
- 2) K. Siratori and N. Kimizuka, Systematics of the lattice constants in the homologous compounds, $(RMO_3)_m(M'O)$ by the extended Vegard's law, J. Solid State Chem., **99**, 243 (1992)
- 3) 中村真佐樹, 君塚昇, 毛利尚彦, 磯部光正, ホモロガス相 $InFeO_3(ZnO)_m$ (m : 自然数) とその同型化合物の合成および構造, 固体物理, **28**, 317 (1993) アグネ社

9. 結晶構造の解析・評価による物質データの体系化に関する研究

9.1 はじめに

原子に固有の性質として、イオン半径と電気陰性度とを選び、これらが物差しとして使用できるように、結晶構造の解析・評価をとうして、精密化をはかる。またこれらを物差しとして、化合物の諸性質を比較検討し、物質データの体系化をはかる。

9.2 イオン半径について

イオン半径は古典的な考えである。便利ではあってもイオンの性質を厳密には表現しえないとされている。しかし定義は、議論の性質におおじて適度な綿密さを備えているときに、その議論のために役立つ。古典的な方法は古典的なりに定義され、もとめるならば、それなりの有効性を発揮するものである。その有効性は、統一性を欠いている今日の元素観を、補うものとする。

イオンの相対的な大きさを示す尺度として、イオン半径を定義する。図1に示すように、 $\text{CaM}(2+)\text{Si}_2\text{O}_6$ キ石においてはCa-O距離は、 $2.495 \text{ \AA} \sim 2.530 \text{ \AA}$ と変化する。イオン半径を絶対的な尺度と考え、

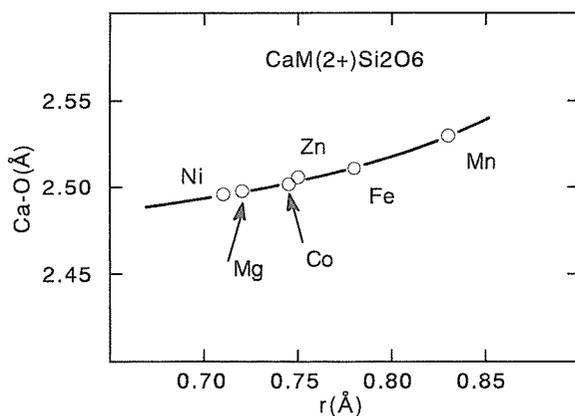


図9.1 $\text{CaM}(2+)\text{Si}_2\text{O}_6$ キ石における平均Ca-O距離のM(2+)イオン半径依存性

Ca-O距離がカルシウムのイオン半径と酸素のイオン半径の和と考えると、イオン半径は大きな誤差ないしは揺らぎをもつ。けれども、イオン半径を相対的な尺度と定義し、同型置換体の格子定数や原子間距離の比較により求めると、誤差はきわめて小さくなる。たとえば6配位を占める $\text{NiM}(2+)$ のイオン半径はばらつ

きが大きい、相対イオン半径の集中度は高い。すなわち6配位の $\text{Ni}(2+)$ では、相対イオン半径 0.69 \AA と 0.71 \AA とを示す事例の出現頻度が高く、それぞれが異なる電子状態を反映するとの、仮説がたてられる¹⁾。絶対的な尺度でみるかぎり、Ca-O距離の揺らぎの大きさの中に、Niのイオン半径のちがいは含まれてしまう。けれども相対尺度としてみれば、両者は別の事象、スピン状態の異なるものとして区別される。

イオン半径は、格子定数や原子間距離、席選択率などから求められるが、その際、結晶場の強さ、電子状態(電気陰性度など)の異同、などイオンを包む環境や属性が考慮されなければならないだろう。本章ではGa, In, Znの事例を報告するが、これらの原子では電子状態の記述がいまのところ困難である。しかし、電子状態の違いは遮蔽定数の違いとなって、電気陰性度に影響を及ぼすので、電気陰性度に注意を払うことによって、間接的ながら電子状態を考慮することになる。

「イオン半径の概念が本質的な意味をもちうるのは、正イオンと負イオンの電子密度分布がそれぞれ球対称な形をもち、それらのイオンの中間に電子密度が極めて低い領域が存在する場合に限られる」との考えもある。けれども、相対的な尺度としてとらえると、かならずしも球対称である必要はない。またイオン性化合物のみならず、金属性を帯びた化合物においてもイオン半径の概念は有効である。ツリウム(Tm)は、テルル化物では $(4f)^{11}$ 配置でイオン半径が大きく非金属性、硫化物では $(4f)^{10}(5d)^1$ 配置でイオン半径が小さく金属性を示す、といった例がある²⁾。

ある種のイオンでは、結晶場の変化とともに、容易に種々の電子状態(たとえば高スピン状態、低スピン状態あるいは d^{10} 状態、 $d-s$ 混成状態、 $d-p$ 混成状態など)をとる。従って、そのようなイオンでは、温度、圧力、化学組成などの変化により、種々のイオン半径がとられる。

このところもっとも広く引用されているイオン半径はShannonとPrewittの作成したテーブルである。彼らは1960年代後半から1970年代前半にかけて、短い期間に何度もテーブルを書換えている。5配位のMgとか8配位の $\text{Co}(4f)$ のように、新しいデータが加わ

って、配位数依存性について充実してきてはいる。けれども新しいデータが加わっての変更が、必ずしも改良につながってはいない場合がある³⁾。ある種のイオン、例えば6配位席を占めるMgのイオン半径は0.72 Åと一定である。しかし表1に示すように、ZnやNiのイオン半径は頻繁に数値が変わっている。

表9.1 Mg, Ni, Znの6配位におけるイオン半径のShannon and Prewittによる変更

| Mg | Ni | Zn | Reference |
|-------|-------|-------|--------------------------------|
| 0.720 | 0.700 | 0.745 | Acta Cryst. (1969) . B25, 925 |
| 0.720 | 0.690 | 0.750 | Acta Cryst. (1970) . B26, 1046 |
| 0.720 | 0.690 | 0.740 | Acta Cryst. (1976) . A32, 751 |

新たに付け加えられつつあるデータには、高压相に由来するものがかなり含まれており、それらの中には低圧相より求められるイオン半径と異なる場合がある。イオン半径の違いが電子構造の違いを反映する場合には、変更は必ずしも改良にはつながらない。遷移金属イオンや18電子イオン(Cu⁺, Zn²⁺, Ga³⁺)では、強い結晶場と弱い結晶場とで、イオンの電子状態がことなる。その結果イオン半径は差異をもち、平均化をして得られるイオン半径は、実用面からみて、改悪されたものになってしまう。

9.3 Gaについての研究

9.3.1 NaGaSi₂O₆キ石について

Naキ石は鎖状珪酸塩の一種で、繰り返し単位内に2個のSiO₄四面体を有している(図2)。鎖は一種類

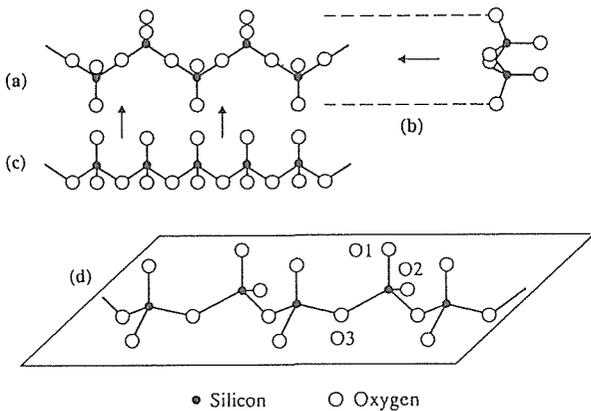


図9.2 NaM(3+)Si₂O₆キ石におけるSiO₃鎖

で、この鎖を結ぶ形で、Na-鎖とM(三価陽イオン)-鎖とが存在する(図3)。Naは8配位席を占め、三価陽イオンは6配位席を占める。酸素は3種類あり、

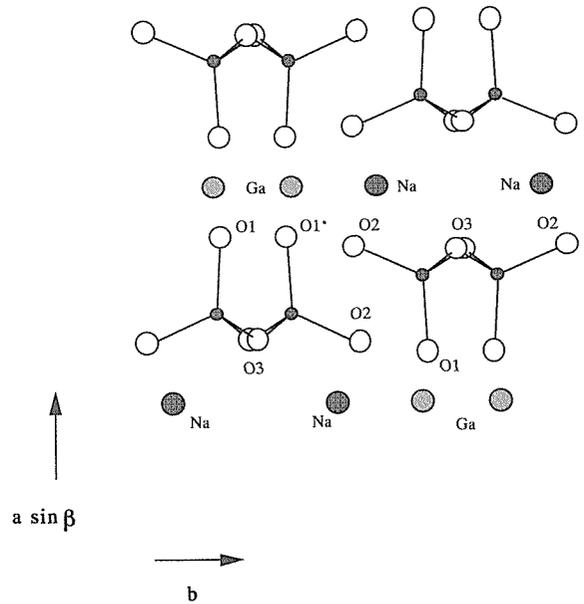


図9.3 NaM(3+)Si₂O₆キ石におけるNaとM(3+)の配位状況

O₃(br:架橋酸素)は2ケのSiと2ケのNaに、O₂(nbr:非架橋酸素)はそれぞれ1ケのSi, Na, M3+に、O₁(nbr:非架橋酸素)は1ケのSiと1ケのNaそして2ケのM3+に、それぞれ配位している。M3+イオンは非架橋酸素(O1およびO2)のみに結合している。このためSi-O(br)とSi-O(nbr)とは、三価陽イオンの置換に対し、独立の変化を示す。すなわち修飾イオンの置換効果を検討するうえで、複数の情報をうる事ができる。

NaM(3+)Si₂O₆キ石におけるSiO結合距離は、酸素の平均配位数(報告書22号)やM(3+)イオンの大きさ(イオン半径)、電気陰性度、電子密度などに依存する(報告書42号)。さらにSi-O結合距離のみならず、SiO₄四面体の変形をも考慮して検討すると、図4にみられるように、平均Si-O(架橋)距離と平均Si-O(非架橋)距離の差、dbr-nbr、とO1-Si-O₂角の間には3種類の相関性がある。O1-Si-O₂角はO-Si-O角のうち最も広がり大きな角度で、O1とO₂とがともに1ケのSiとのみ結合しているため、マイナスの電荷が高く、マイナス間の反発が強いため広がっているとされている。3つのグループ、Al, Ga(ベーター)、InとSc, Ti, V, CrそしてMn, Fe, Ga(アルファ)のグループ、は修飾イオンの周期表における位置を反映しており、Si-O結合は修飾イオンの電荷のみならず、イオン半径や電気陰性度、電子密度などが影響しあっていることを示している。すなわちNaM(3+)Si₂O₆は、M(3+)の電子構

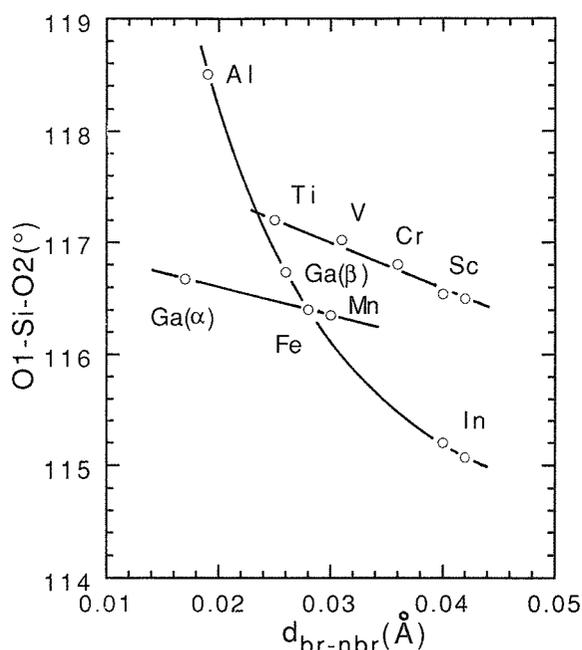


図9.4 NaM(3+)Si₂O₆キ石における d br-nbr と O1-Si-O2角との相関性

造を反映して、3つのグループに分けることができ、Gaには2種類の電子状態が存在し、ひとつはMn, FeそしておそらくNiも含まれる仲間であり、いまひとつはAl, Ga, Inが形成する仲間である。図4にはScとInに関してそれぞれ2つのデータがプロットされているが、これらは1気圧下で合成されたものと高圧下(6 GPa)で合成されたものでの違いを示す⁴⁾。

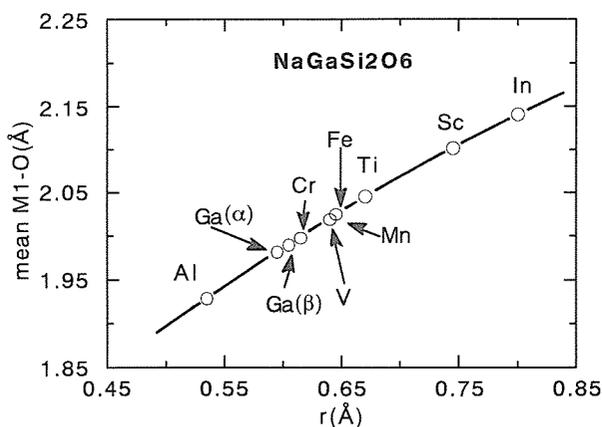


図9.5 NaM(3+)Si₂O₆キ石における平均M(3+)—O距離のM(3+)イオン半径依存性

図5はNaM(3+)Si₂O₆キ石における平均M(3+)—O距離(mean M1—O(Å))のM(3+)イオン半径依存性を示す。

Ga (アルファ) と Ga (ベータ) は他のものが示す傾向にのるようにプロットしてある。アニール実験

などからアルファ型がより高圧型であることが明らかになっているが、Mn, Fe, Ga (アルファ) グループを形成するGaの方が小さく、Al, Ga (ベータ), Inグループを形成するGaのほうが大きい。

6配位席での3個のGaのイオン半径は0.62 Åとされ、Cr (r = 0.615 Å) よりは大きいとされている。GaにはCrとほぼ同じ大きさを示す場合と、Crよりは小さい場合とがあることを、種々の同型化合物におけるcell volumeや格子定数の比較により、以下に示す。

図6はNaM(3+)Ge₂O₆のcell volumeのイオン半径依存性である。Gaについては他のものが示す傾向にのるようにプロットしてある (以下同様である)。

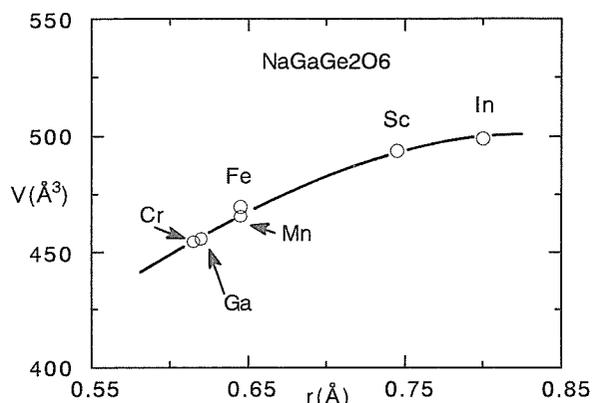


図9.6 NaM(3+)Ge₂O₆のcell volumeのイオン半径依存性

図7はLaM(3+)O₃のcell volumeのイオン半径依存性、図8はYM(3+)O₃のcell volumeのイオン半径依存性、図9はCuM(3+)O₂のcell volumeのイオン半径依存性である。

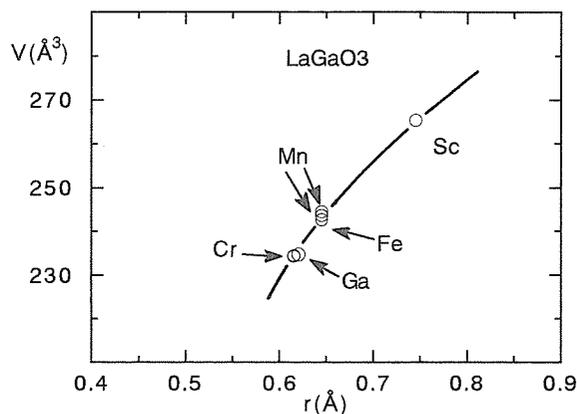


図9.7 LaM(3+)O₃のcell volumeのイオン半径依存性

これらの事例では、GaがCrよりも若干大きい。6配

位のGaのイオン半径が0.62 Å，を導くデータである。図10は $Y_3M(3+)_5O_{12}$ のa軸のイオン半径依存性である。Gaは $r=0.62$ Åとしてプロットしてある。

図11は $NaM(3+)P_2O_7$ のcell volumeのイオン半径依存性である。この事例では、CrよりもGaの方が小さい。図12は $(NH_4)Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ のa軸のイオン半径

依存性，図13は $Ga_2(SO_4)_3$ のcell volumeのイオン半径依存性である。

ここで掲げた事例ではGaのイオン半径はおよそ0.59~0.62 Åのゆらぎの中におさまる。これは、さきに示したCa-O距離の変化よりも小さい。従って絶

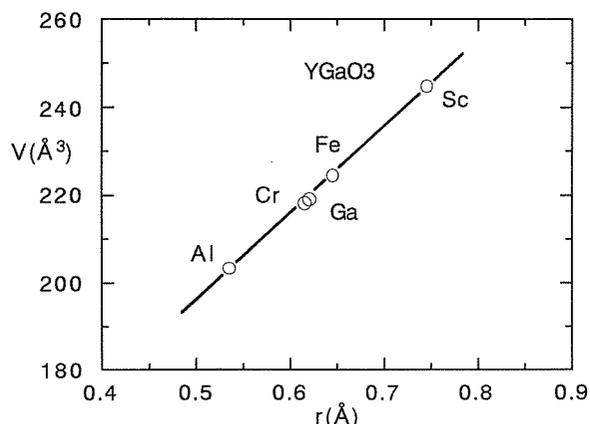


図9.8 $YM(M3+)O_3$ のcell volumeのイオン半径依存性

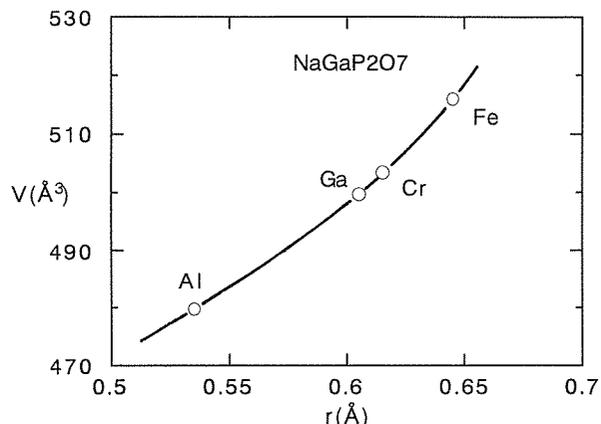


図9.11 $NaM(3+)P_2O_7$ のcell volumeのイオン半径依存性

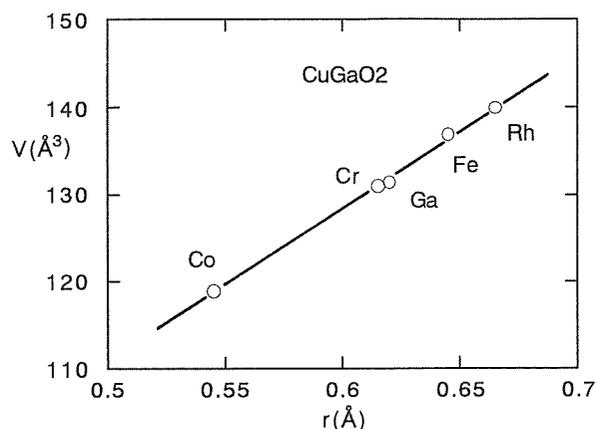


図9.9 $CuM(3+)O_2$ のcell volumeのイオン半径依存性

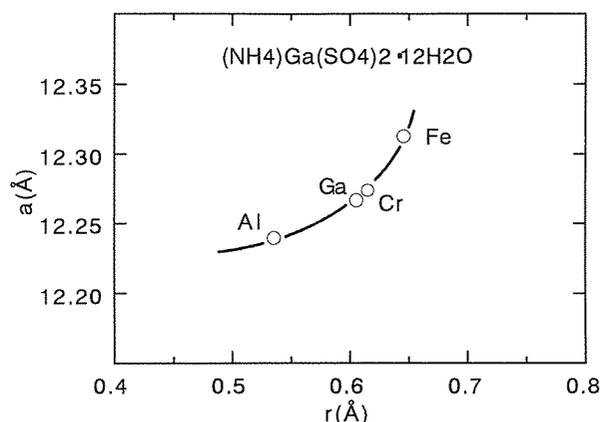


図9.12 $(NH_4)Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ のa軸のイオン半径依存性

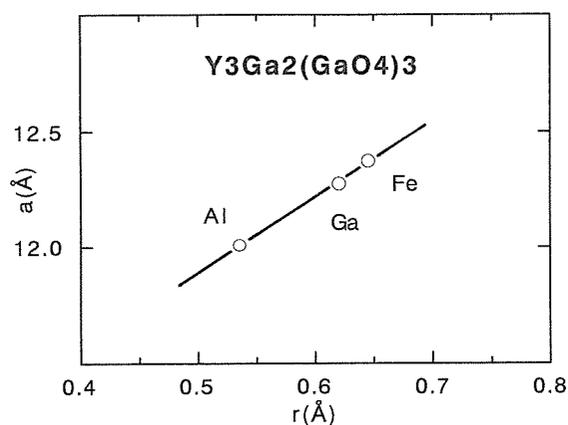


図9.10 $Y_3M(3+)_5O_{12}$ のa軸のイオン半径依存性である。いずれもGaのほうがCrよりも小さいことを示す事例である。

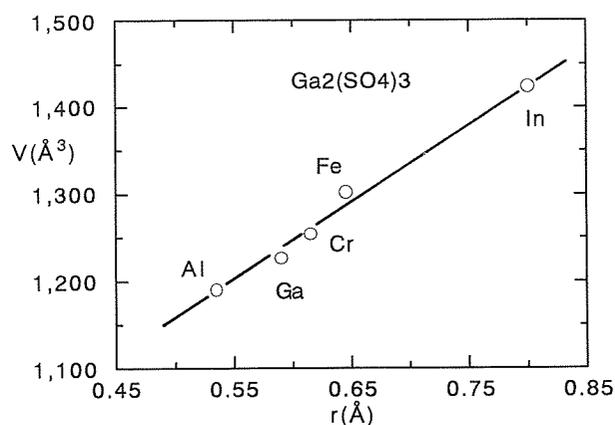


図9.13 $Ga_2(SO_4)_3$ のcell volumeのイオン半径依存性

対尺度を念頭におけば、イオン半径はその程度の誤差を含むものと捉えることも出来よう。しかし相対尺度の立場にたち、燐酸塩や硫酸塩など結晶場の強い場合に、GaがCrよりも小さくなることを、また、高圧下で合成した $\text{NaGaSi}_2\text{O}_6$ では、Ga（アルファ）がCrよりも小さくなることを、考えあわせるならば、Gaのイオン半径のゆらぎは電子状態の違いを反映している、との仮説を導く。

9.3.2 遷移過程の構造について

2種類の $\text{NaGaSi}_2\text{O}_6$ キ石における SiO_4 4面体の形態から、電子状態を異にする2種類のGaイオンの存在を仮定した。けれども原子間距離や結合角から仮定されたGaイオンの電子状態の違いは、必ずしも、異なる電子状態が保存されていることを意味するものではない。

2種類の $\text{NaGaSi}_2\text{O}_6$ キ石は、ともに高圧下で合成されたもので、quenchabilityの違いにより、構造を異にしている。Ga（アルファ）の電子状態はすでにGa（ベータ）に変わっていても、原子の移動が容易でないために、結晶場の形のみが保存されている可能性もある。

仮晶（pseudomorph）、とくにアラレ石、ホウホウ石、セキエイなどで認められる同質異像仮晶（paramorph）では、内部構造と外形とに不適合が認められる。結晶の外形は転移前の結晶構造に支配され、内部構造は転移後の結晶構造をとっている。これらの不適合は、転移によっては結晶の外形が変化しないために生じる。

これとはレベルを異にするものではあるが、転移にさいし、原子の移動が十分ではなく、ある種の原子間距離や結合角が転移前の結晶構造に支配され、ある種の原子間距離や結合角は転移後の結晶構造をとっている場合がありうる。

$\text{Na}(\text{Ga}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6$ キ石固溶体の構造を調べると、 SiO_4 4面体は転移後の構造をとっており、Gaはベータ型であると推察される。しかるに図(14, 15, 16)が示すように、Alに富む固溶体においては、(Ga, Al) 8面体の形態は、Gaがアルファ型であることを示している。この例では、Gaの電子構造はベータ型になっていても、Gaを包む結晶場はアルファ型を保存していて、転移前の構造をとっていると結論される。

このことは、8面体場も4面体場も、ともに転移前の構造をとっていても、Gaの電子構造は保存されてはならず、両方の結晶場ともただ形態を変えられずに

いる、という場合もありうることを意味している。

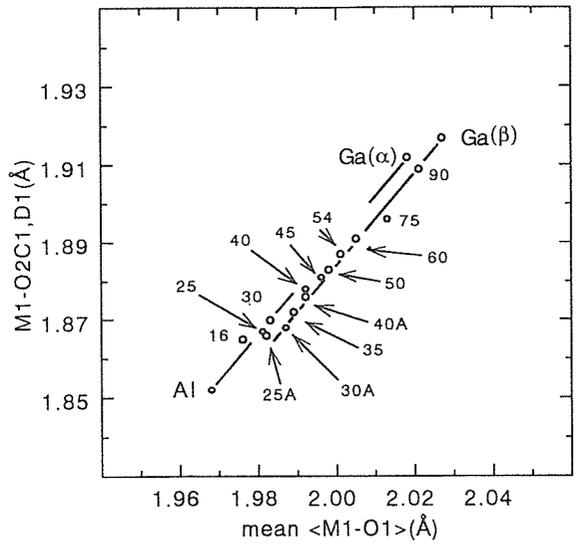


図9.14 $\text{Na}(\text{Al}, \text{Ga})\text{Si}_2\text{O}_6$ キ石固溶体における平均M1-O1距離とM1-O2距離との相関性

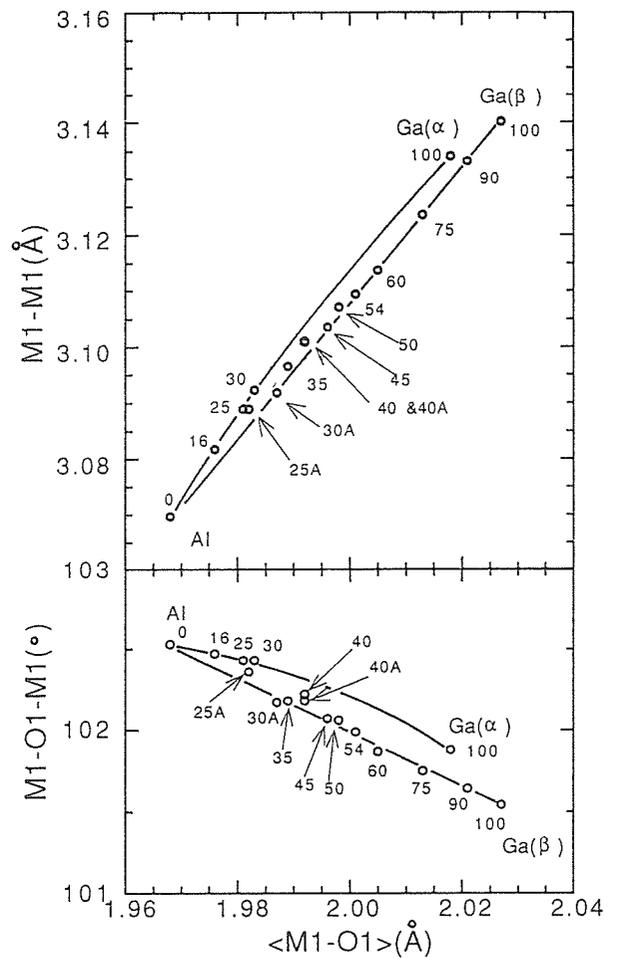


図9.15 $\text{Na}(\text{Al}, \text{Ga})\text{Si}_2\text{O}_6$ キ石固溶体における平均M1-O1距離とM1-M1距離およびM1-O1-M1角との相関性

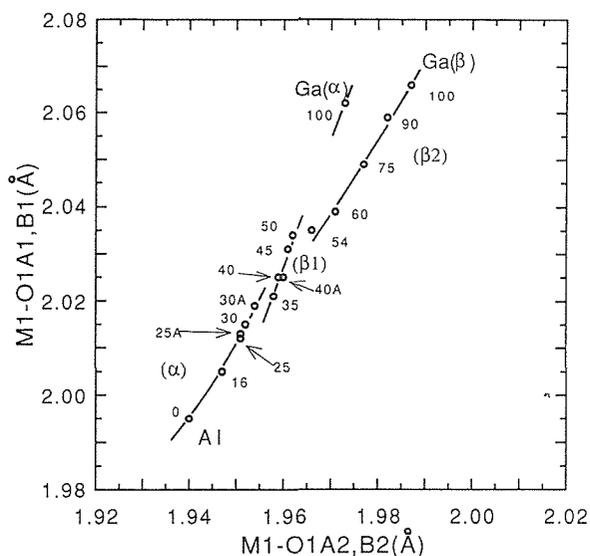


図9.16 Na(Al, Ga)Si₂O₆キ石固溶体におけるM1-O1A2, B2距離とM1-O1A1, B1距離との相関性

9.3.3 Gaの電気陰性度

NaM3 + Si₂O₆キ石のSi-O結合距離はM原子の電気陰性度に依存する(報告書42号67p)。この依存性をもとに2種類のGaの電気陰性度を求めると、Ga(アルファ)とGa(ベータ)は、ポーリングの尺度で、それぞれ1.9と1.8とになる。いずれもがIn(1.7)よりも電気陰性度が高い(図19参照:詳細は後述)。

ポーリングの化学結合論(3・8表)⁵⁾においてはIn(1.7)のほうがGa(1.6)よりも電気陰性度が高いとされている。ポーリングの電気陰性度には見直しが必要とされるものも含まれており、電気陰性度と生成熱との関係は、イオン半径項の導入による見直しが進められている(報告書42号72p)^{6,7,8,9,10,11)}。

MX₃型ハライドの生成熱を整理すると、図17, 18に示す関係が求められ⁸⁾、これより、InよりもGaのほうが、ハライドにおいては電気陰性度が高いことが導かれる。この傾向は、NaGaSi₂O₆キ石のSi-O結合距離が示す結果と同一である。

ポーリングの化学結合論(3・8表)におけるGa(1.6)の電気陰性度は、Haissinsky(1946)¹²⁾により求められたものである。本来共有性の強い結合に対するポーリングの式に、比較的イオン性の強い化合物の生成熱をあてはめたために、低めの電気陰性度が得られたと思われる。

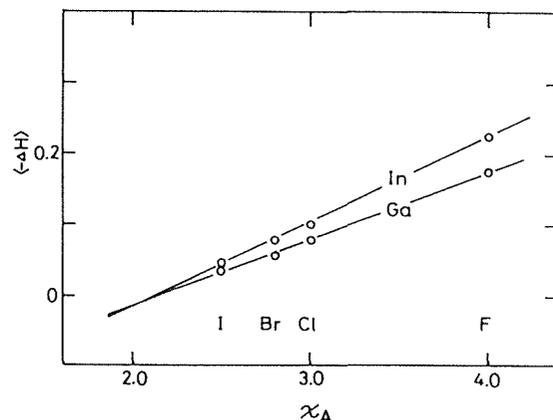


図9.17 スケーリングを施したGa, Inハライドの生成熱とハロゲンの電気陰性度との相関性

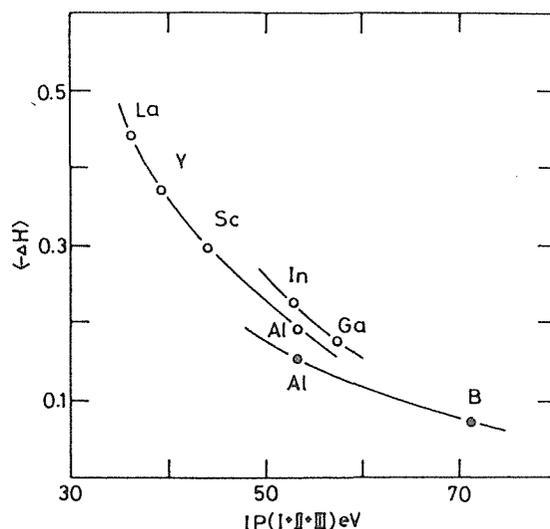


図9.18 スケーリングを施したMF₃の生成熱とイオン化ポテンシャルとの相関性

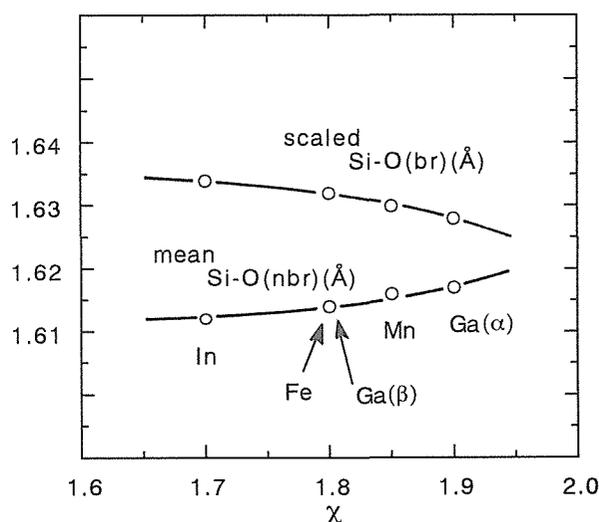


図9.19 NaMSi₂O₆(M = In, Gaアルファ, Gaベータ, Fe, Mn)におけるSi-O(br, nbr)距離とMの電気陰性度との関係

なお、イオン半径項の導入により新たに見いだされた電気陰性度と生成熱との間の相関性は、ポーリングが提起したもののほどには単純ではなく、また、現時点では統一性に欠けている。このため、原子種ごとに電気陰性度にたいして異なるスケールを持つ。すなわち In, Ga は同じグループに属するが、La, Y, Sc, Al, B や Ti, V, Cr, Mn, Fe などとは相互に異なるグループに属する⁸⁾。このため、In (1.7) より Ga (アルファ 1.9, ベータ 1.8) が電気陰性度が高いとしても、Sc (1.3) や Al (1.5) などと同一のスケールで取り扱えるか否かが問題である。ちなみに、ポーリングの尺度は Li, Na, K, Rb, Cs などのアルカリ元素や F, Cl, Br, I などのハロゲン元素において信頼性が高い。

そこで、In (1.7) や Ga (1.9 および 1.8) が Sc (1.3) や Al (1.5) と同一のスケールで取り扱えるか否かを検討するために、Na(In, Sc)Si₂O₆, Na(Ga, Sc)Si₂O₆, Na(Ga, Al)Si₂O₆ などのキ石固溶体の結晶構造を明かにし、Si-O 結合距離が平均電気陰性度にどのように依存するかを検討した。結論をいえば、これらの固溶体においては、Si-O(1)距離と平均電気陰性度の間に一次の相関性があり、このことは、In (1.7), Ga (1.9&1.8), Sc (1.3), Al (1.5) が同一のスケールに基づいていることを示している。

詳細は次節において明らかにする。

9.3.4 NaM₃+Si₂O₆(M = In, Ga (アルファ、ベータ), Sc, Al) キ石における Si-O 結合距離

NaM₃+Si₂O₆ キ石の Si-O 結合距離は M 原子の電気陰性度、電子密度、イオン半径などに依存する(報告書 42号 67p)。修飾イオンの電子密度が低い(Sc, Ti, V, Cr, Al など)の場合には、イオン半径効果は Si-O (架橋酸素) 距離と Si-O (非架橋酸素) 距離の両方に作用する。一方修飾イオンの電子密度が高い(Fe, Mn, In, Ga (アルファ、ベータ)) などの場合には、イオン半径効果は Si-O (架橋酸素) 距離のみに作用する¹³⁾。

図 19 に、電子密度の高い場合の Si-O 距離と M の電気陰性度との関係を示す。イオン半径効果を補正した scaled Si-O(br)距離は、M の電気陰性度の増加とともに短くなる。M は O (架橋酸素) に結合しておらず、距離の減少は Si の軌道収縮によるものである。他方 mean Si-O(nbr)距離は、M の電気陰性度の増加とともに長くなる。M は O (非架橋酸素) に結合しており、距離の増加はパイ結合性の減少に基づくものである。

Si と O(nbr) (非架橋酸素) の関係をさらに詳しくみると図 20 に示されるように、In, Ga (アルファ、ベータ) と Fe, Mn とでは性質が異なる。

O(2)原子は 3 配位状態でパイ結合性が高く、Si-O(2)距離はいずれの場合にも、M の電気陰性度の増加とともに長くなる。けれども O(1)原子は 4 配位状態でパイ結合性が修飾イオンによって異なるもようで、In, Ga (アルファ、ベータ) の場合にはそれらが高電子密度タイプであるゆえに Si-O(1)間にパイ結合性が残っており、Si-O(1)距離は、M の電気陰性度が高くなるとともに長くなる。Fe, Mn の場合は反対の傾向をしめす。60kb, 1200-1300°C で合成される NaNiSi₂O₆(a = 9.384(3)Å, b = 8.601(2)Å, c = 5.262(1)Å, ベータ角 = 108.27(3)°, V = 403.2(1)Å³) の Si-O 距離も、Fe, Mn グループに属すると予想される。なお一般には、ガーネット (garnet) や メリライト (melilite) で認められるように、珪素と 4 配位酸素との原子間距離は、修飾イオンの電気陰性度が高くなるとともに、短くなる。

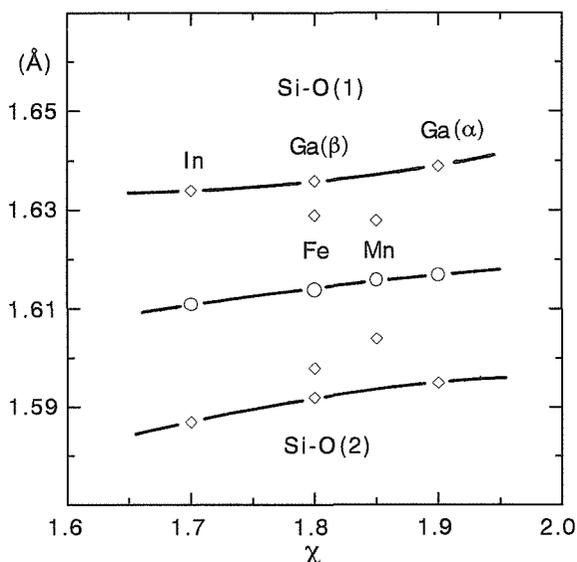


図 9.20 NaMSi₂O₆ (M = In, Ga アルファ、ベータ、Fe, Mn) における Si-O (1, 2) 距離と M の電気陰性度との関係

In, Ga (アルファ), Ga (ベータ) の場合、M の電気陰性度が高くなると、Si-O(1)距離も Si-O(2)距離も長くなる。低電子密度イオンである Sc や Al と固溶体を形成した場合、これらの距離がどのように変化するかを以下に記述する。

図 21 は、Na(In, Sc)Si₂O₆ 固溶体の Si-O(1)距離と Si-O(2)距離を、平均電気陰性度に対しプロットしたものである。平均電気陰性度は In = 1.7, Sc =

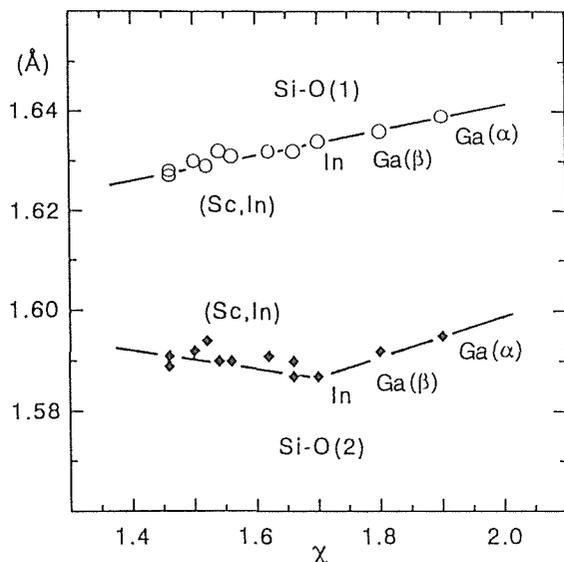


図9.21 Na(In, Sc)Si₂O₆におけるSi-O(1, 2)距離とM(In, Sc)の平均電気陰性度との関係

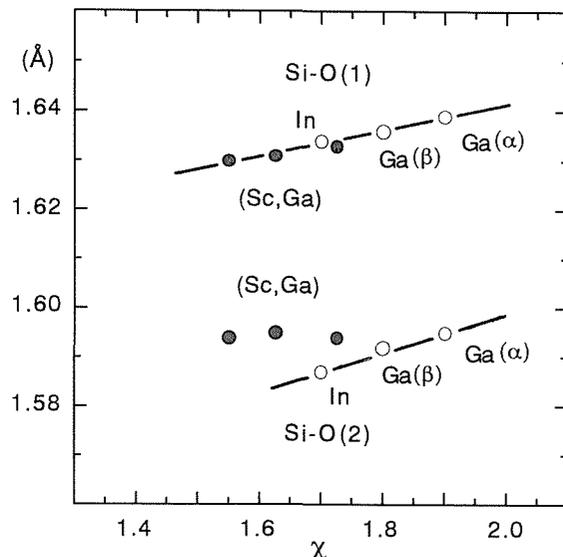


図9.22 Na(Ga, Sc)Si₂O₆におけるSi-O(1, 2)距離とM(Ga, Sc)の平均電気陰性度との関係

1.3として相加平均により求めた。Si-O(1)距離はGa(アルファ), Ga(ベータ), Inを結ぶ延長線上を、電気陰性度の低下とともに短くなる。他方Si-O(2)距離は、電気陰性度が低下するにもかかわらず、固溶体においては長くなる。O(2)は3配位で、パイ結合性が高く、電気陰性度効果が明瞭であるはずなのに、予想される傾向とは反対に結合距離の増加が認められる。これは、電気陰性度よりも効果の強い因子が固溶体においては加味されているからである。それは電子密度効果で、Scの増加により平均電子密度は低下し、そのためにSi-O(2)間から(In, Sc)方向に電子が流れ込みやすくなる。このためMの平均電気陰性度が低くなるにもかかわらず、Si-O(2)間の電子数は減り、Si-O(2)距離は長くなる。

図22は、Na(Ga, Sc)Si₂O₆固溶体のSi-O(1)距離とSi-O(2)距離を、平均電気陰性度に対してプロットしたものである。平均電気陰性度はGa(ベータ)=1.8, Sc=1.3として相加平均により求めた。(In, Sc)置換の場合と同様の変化が認められる。

図23は、Na(Ga, Al)Si₂O₆固溶体のSi-O(1)距離とSi-O(2)距離を、平均電気陰性度に対してプロットしたものである。平均電気陰性度はGa(ベータ)=1.8, Al=1.5として相加平均により求めた。(In, Sc)置換および(Ga, Sc)置換の場合と同様の変化が認められる。

図24は、In, Sc置換, Ga, Sc置換, Ga, Al置換によって生じるSi-O(1)距離の変化を平均電気陰性度に対してプロットしたものである。両者のあいだには

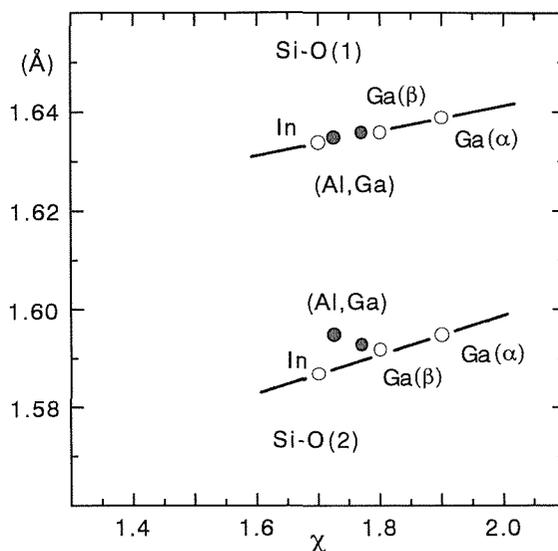


図9.23 Na(Ga, Al)Si₂O₆におけるSi-O(1, 2)距離とM(Ga, Al)の平均電気陰性度との関係

一次の関係が成り立つ。このことは、ここでもちいた電気陰性度が、Al, Sc, Inのそれはポーリングの化学結合論(3・8表)に基づくものであり、Gaのそれは新たに修正され、導入されたものではあるが、いずれもが同一の尺度によっていることを示している。

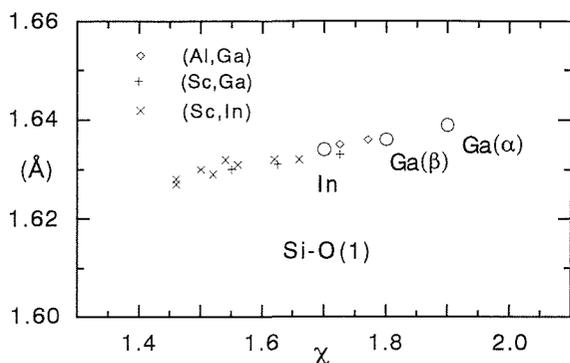


図9.24 Na(In, Ga, Sc, Al)Si₂O₆におけるSi-O(1)距離とM(In, Ga, Sc, Al)の平均電気陰性度との関係

9.3.5 Gaの状態分析

2種類のNaGaSi₂O₆キ石におけるSiO₄四面体の形態から、電子状態を異にする2種類のGaイオンの存在を仮定した。2種類のGaイオンの存否を検討するために、核磁気共鳴(NMR)を用いてGaの状態分析を試みた¹⁴⁾。

LiGaSi₂O₆キ石はNaGaSi₂O₆と類似の構造であるが、図25に示すように、GaのみならずLiも、イオン半径が小さいために6配位席を占めている。高压下(6GPa)で合成した結晶を大気圧下で加熱処理するとGaを含む結晶場は若干大きくなり形態も変わる。図26は平均Ga-O1距離に対してプロットしたGa-O1-Ga角で、(1)(2)は未処理のもの、(3)(4)は1073K、1123Kでそれぞれ5時間加熱処理したものである。加熱処理によるNMRスペクトルの変化を図27に示す。aが未処理のものであり、b, c, dと加熱処理が進む。加熱処理が進むに連れて*印をつけたピークの強度が

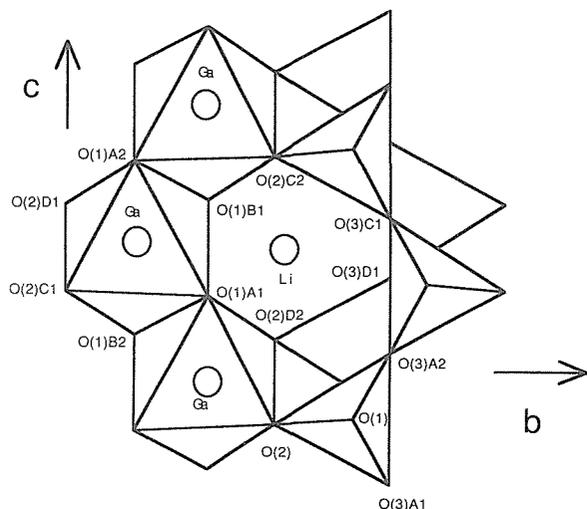


図9.25 (100)に投影したLiGaSi₂O₆の構造

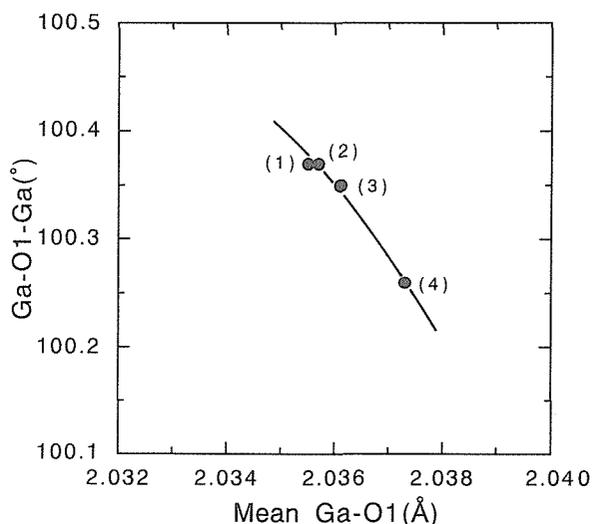


図9.26 6 GPaで合成したLiGaSi₂O₆ (1および2)と1 atmで加熱処理したLiGaSi₂O₆ (3および4)における平均Ga-O1距離とGa-O1-Ga角との関係

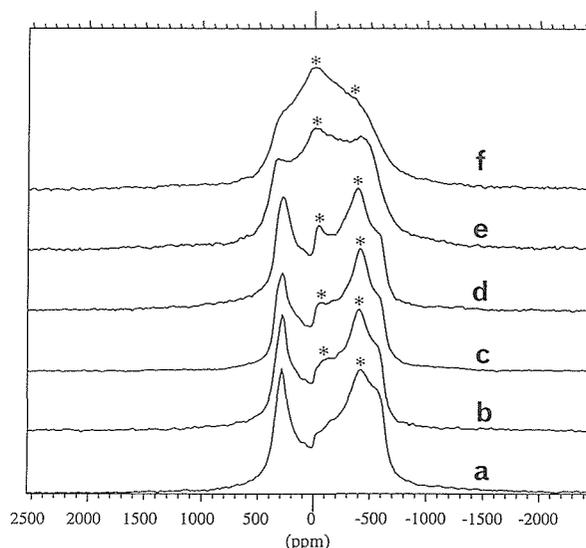


図9.27 LiGaSi₂O₆のGallium-69 NMRスペクトル

ます。e, fはLiの一部(10%および20%)をNaで置換した場合で、Naの含有量が増すと、*印の強度は更に増加する。図28は更にNaの置換量を多くした場合のスペクトルである。a, b, cは図27のa, e, fに相当する。dはLiの35%をNaが置換した場合であるが、(Li, Na)は6配位席を占めている。e, f, gはNaが多くなった場合で、Liの80%, 90%, 100%をNaが置換し、(Li, Na)は8配位席を占めている。

LiGaSi₂O₆キ石においてもNaGaSi₂O₆キ石においてもGaが占有する席は1つである。ところがNMRスペクトルはそれぞれに複数種のGaの存在を示唆している。固溶体においては、複数種のGaの存在は更に

明瞭であるが、これはLi, Naの共存効果によるだけではないであろう。すなわち電子状態の異なるGaの共存効果も含まれているであろう。Li型キ石とNa型キ石ではGaが占める席の形態が異なるが、いずれをも通してLiが多い場合、高压型のGa（アルファ）が多くなり、Naが多い場合、低压型のGa（ベータ）が多くなる傾向がある。

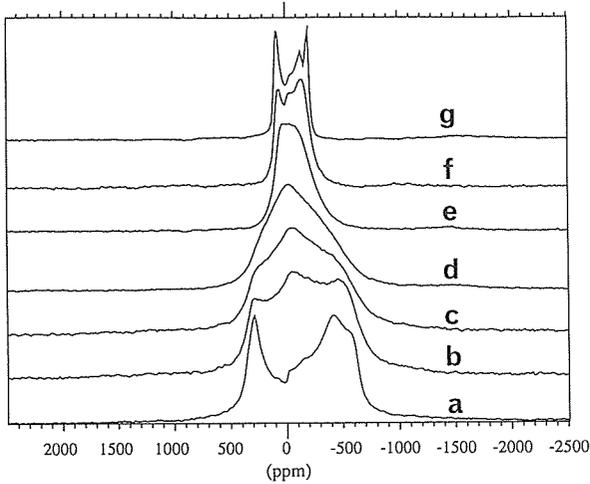


図9.28 (Li, Na)GaSi₂O₆のGallium - 69 NMR スペクトル

9.4 Inについての研究

Gaが複数種の電子状態をとるように、Inも結晶場の強さなどを反映して、複数種の状態をとると期待される。

6万気圧下で合成されたNa(In, Sc)Si₂O₆キ石固溶体においては、(In, Sc) O6結晶場の形態やSi-O結合距離から、2種類のIn（アルファおよびベータ）の存在が仮定される¹³⁾。

図29は平均M1(In, Sc)-O1距離に対してプロットしたM1-M1距離およびM1-O1-M1角である。それぞれに2種類のトレンドが認められ、Scに富む部分の値の外挿からは、NaIn(アルファ)Si₂O₆における平均In-O1距離、In-In距離およびIn-O1-In角がもとまる。図30は平均M1-O1距離に対しプロットしたM1-O2距離である。図29におけると同様に、2種類のトレンドが存在する。これらは、異なる電子状態のIn（アルファとベータ）が存在し、それらが異なる結晶場をとることを示唆する。Si-O距離の実測値および外挿値は、In（ベータ）とIn（アルファ）の電気陰性度が、それぞれに1.7と1.2であることを示す。1.2は異常に低い値であるが、同様のことは後述するようにZnにおいても認められる。

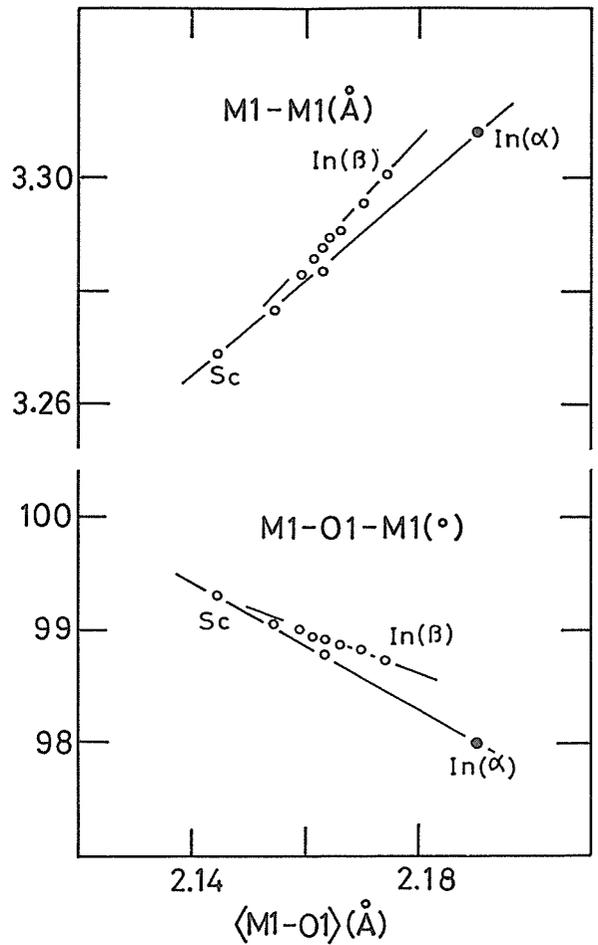


図9.29 Na(In, Sc)Si₂O₆における平均M1-O1距離とM1-M1距離およびM1-O1-M1角との関係

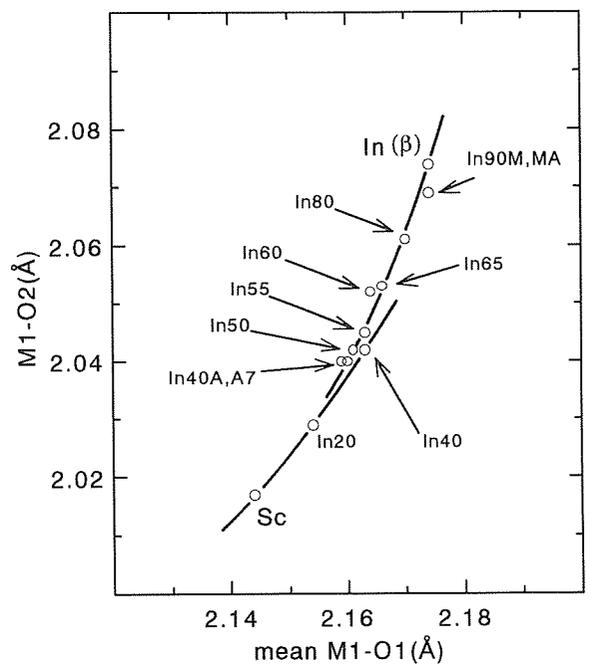


図9.30 Na(In,Sc)Si₂O₆における平均M1-O1距離とM1-O2距離との関係

高圧下の強い結晶場にあつては10個の電子がd軌道を占め、高い遮蔽定数を持つために、電気陰性度が低くなるのであろう。

Na(In, Sc)Si₂O₆キ石固溶体におけるO1-Si-O2角とd(br-nbr)(Å)の間の相関性を図31に示し、

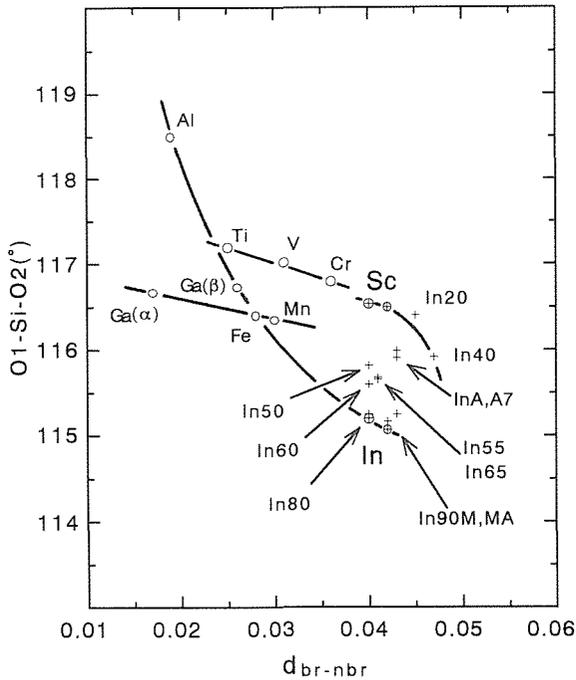


図9.31 Na(In,Sc)Si₂O₆におけるO1-Si-O2角とd br-nbr (平均Si-O (架橋) 距離と平均Si-O (非架橋) 距離との差) の相関性

NaMSi₂O₆キ石におけるそれらと比較する。アルファ一固溶体、ベーター固溶体により、2種類のトレンドが存在する。ベーター固溶体のデータに一部乱れが存在するが、これはNa(Ga, Al)Si₂O₆固溶体において認められたものと同様に、アルファ一固溶体からの転移が完全には終了していないことによるものであろう。なおIn (アルファ一) 固溶体において、Inの電子状態が、高圧下のそれを保存しているか否かは、「遷移過程の構造について」の項でGaについて述べたのと同じ理由で、不明である。

Inは電気陰性度1.7と1.2の状態が仮定されるが、こうした仮定は、強い結晶場のあるいは高圧相のIn化合物の構造地図 (structural map) を描く際に有効かも知れない。三二酸化物において、C型化合物は圧の上昇とともに一般的にはB型、さらにはA型へと転移する。しかるにIn₂O₃とTl₂O₃ではC型からコランダム型へと転移する¹⁵⁾。図32の構造地図に示すように、コランダム型酸化物が、イオン半径が小さく電

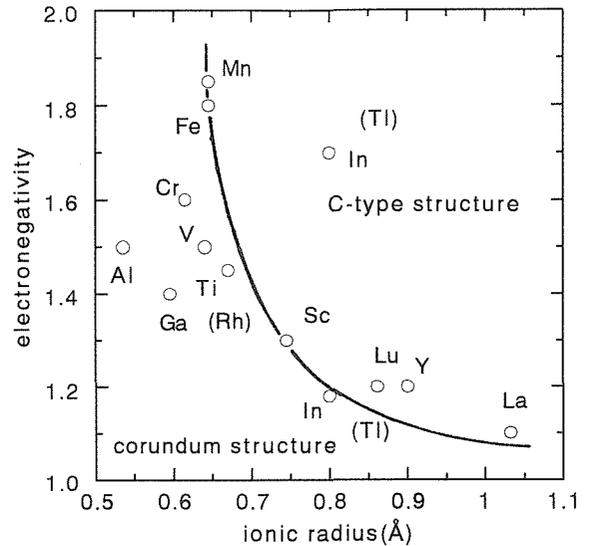


図9.32 コランダム型酸化物・C型酸化物に関する構造地図

気陰性度が低い場合に安定、と仮定すると、In₂O₃とTl₂O₃における圧上昇に伴うC型からコランダム型への転移は、電気陰性度の減少が主な理由となっておりと理解される。イオン半径がInよりも小さなScの三二酸化物が、コランダム構造をとらず、常圧下でC型であり、高圧下ではB型へ転移するのも、納得させられる。

9.5 Znについての研究

9.5.1 はじめに

GaやInにおいて認められたように、Znにおいても電子状態を異にする複数種のZnの存在が認められる¹⁾。研究途上ではあるが6配位を占めるZnについては、現時点で5種類のイオン半径を筆者は仮定しており、うち3種類については、電気陰性度も見積られている。

表1に示したShannon and Prewittらによるイオン半径の変更においても、6配位のZnのイオン半径は、修正の度ごとに変更がなされている。これはZnにいくつもの状態があつて、その出現頻度、すなわちデータの蓄積度が変わる度に、平均値としてのイオン半径を変更している結果であらう。

9.5.2 (Na, Ca) (Sc, Zn)Si₂O₆キ石について

ここでは、(Na, Ca) (Sc, Zn) Si₂O₆キ石を例としてZnに関する研究の一部を報告する¹⁶⁾。図33は (Na, Ca) (Sc, Zn) Si₂O₆キ石における、a軸とb軸との相関性である。この系のキ石固溶体は、格子定数からも

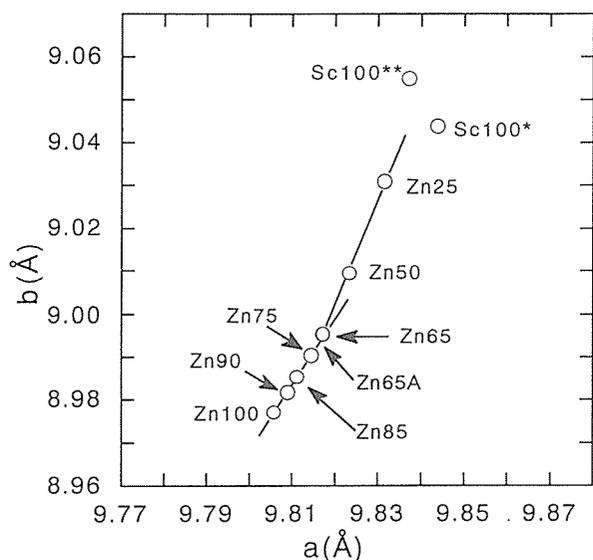


図9.33 (Na, Ca)(Sc, Zn)Si₂O₆におけるa軸とb軸との相関性

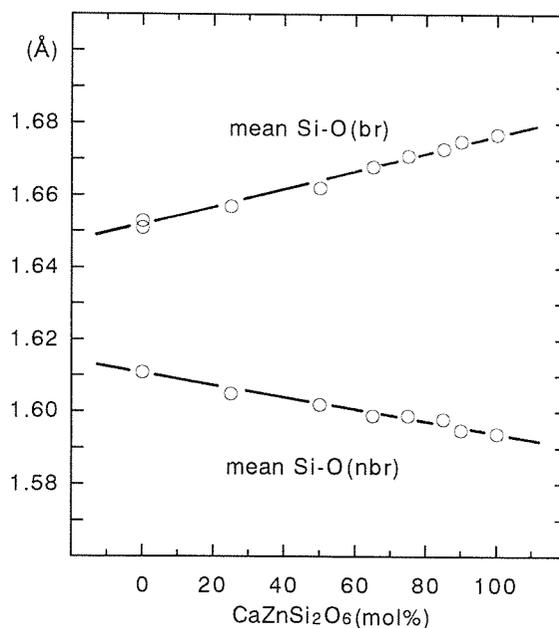


図9.35 (Na, Ca)(Sc, Zn)Si₂O₆におけるSi-O距離の化学組成依存性

2種類の系列に分けることができる。すなわち Zn100, Zn90, Zn85, Zn75, Zn65, Zn65Aのグループと Zn65, Zn65A, Zn50, Zn25のグループである。それぞれの6配位席(M1席)はZnとScにより占められている。6配位(M1)席の形態も二つのグループで異なる。すなわち、図34に示すように、平均<M1-O1>距離とM1-O1-M1角との間の相関性は、2つのグループで傾向を異にしている。これは簡単にいえば、2つのグループでZnのイオンの形が異なることを意味している¹⁷⁾。

キ石固溶体のSi-O結合についてみると、平均Si-O(架橋酸素)距離や平均Si-O(非架橋酸素)

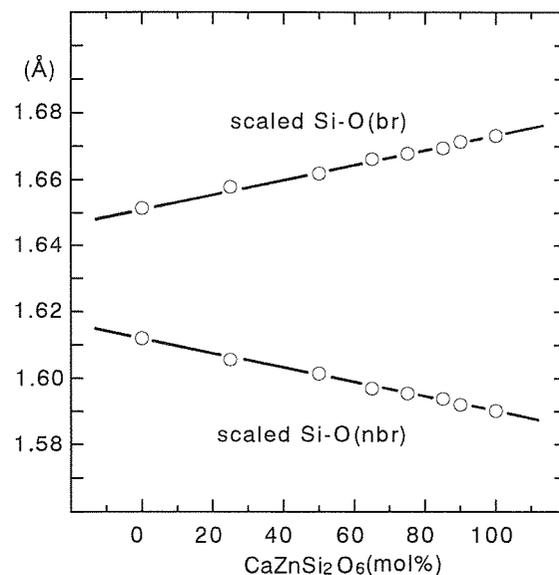


図9.36 (Na, Ca)(Sc, Zn)Si₂O₆における補正を加えたSi-O距離の化学組成依存性

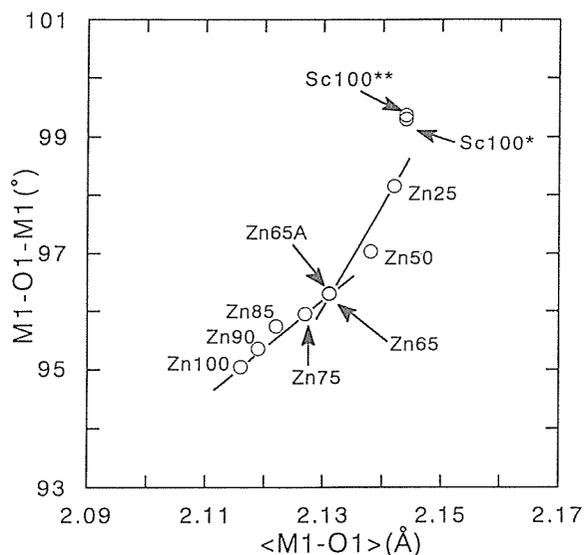


図9.34 (Na,Ca)(Sc,Zn)Si₂O₆における平均M1-O1距離とM1-O1-M1角との相関性

距離は、図35に示すように、端成分のそれらのほぼ相加平均である。イオン半径効果などの補正を加えた場合でも、図36に示すように、同様の傾向が認められる。ところが、図37に示すように、平均Si-O(架橋酸素)距離と平均Si-O(非架橋酸素)距離との差, dbr-nbr, をO1-Si-O2角に対してプロットすると、上記の二種のグループごとに、それぞれ異なる相関性が認められる。Sc100, Zn25, Zn50, Zn65,

Zn65Aを外挿して得られるdbr-nbr距離およびO1-Si-O2角を持つと仮定される端成分キ石を、今後CaZn*Si₂O₆キ石と呼ぶこととする。図37より、Zn90、Zn85、Zn75においては2種類の亜鉛ZnとZn*とが共存していると類推される(もしZnのみを含有する場合

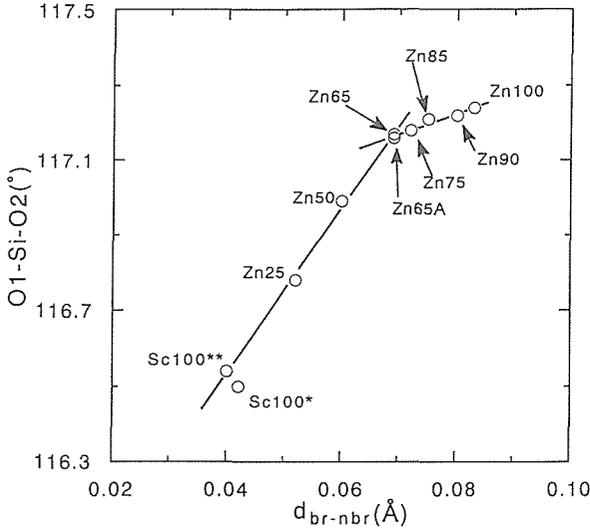


図9.37 (Na, Ca)(Sc, Zn)Si₂O₆におけるO1-Si-O2角とdbr-nbr(平均Si-O(架橋)と平均Si-O(非架橋)との差)の相関性

はSc100とZn100を結ぶ直線上にプロットされる)。

図38は、CaMSi₂O₆キ石(M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Zn*)における、dbr-nbrとO1-Si-O2角との間の相関性である。前述の通り、CaZn*Si₂O₆におけるdbr-nbrとO1-Si-O2角は、すなわちZn*に対す

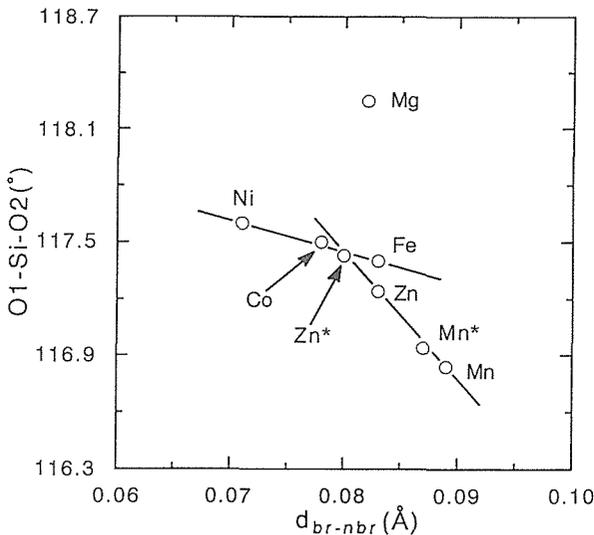


図9.38 CaMSi₂O₆(M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Zn*)におけるdbr-nbrとO1-Si-O2角との相関性

る値は、Sc100, Zn25, Zn50, Zn60, Zn60Aにおける値より外挿して得られた。図38より、Fe, Co, Ni系とMn, Zn系およびMg系の存在が認められる。Zn*はFe, Co, Ni系とMn, Zn系の交点にプロットされる。

NaM(3+)Si₂O₆キ石(図4)において、Sc, Ti, V, Cr系, Mn, Fe, Ga(アルファ)系, Al, Ga(ベータ), In系が認められたことと対応させると、異なる電子状態のZnおよびZn*は周期表の法則性を何等かの形で反映していると思われる。この系にかんしてはTi(2+)などd電子の少ない場合のデータの蓄積が望まれる。なおCaやCdは大きすぎて同一の構造をとることは出来ない。

9.5.3 亜鉛の状態分析

亜鉛の状態分析は、Znタンパクの重要性などにもかかわらず、適当な道具が見つからないままである。Gaのばあいは前項で述べたように、核磁気共鳴などが有効な道具となりそうであるが、亜鉛の核磁気共鳴は、現在のところスペクトルをとることさえも困難である。

ありふれた機器であるEPMAをもちいて、x-ray emission spectraを測定し、結晶構造データと組み合わせることにより、Znの状態分析を試みた¹⁸⁾。図39に、Znが4配位席をしめる酸化物を選んで、Lアルファ線とLベータ線の強度比を、Zn-Oの収縮距離(理論値と実測値あるいは計算値との差)に対し

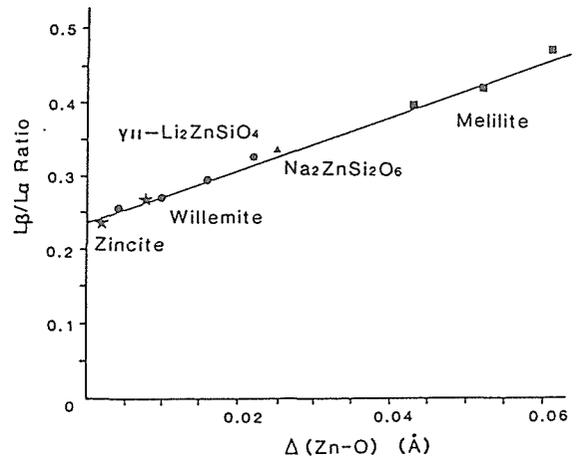


図9.39 Znが4配位を占める酸化物においての、Zn-O収縮距離とLアルファ線とLベータ線の強度比の関係

てプロットした。Znの軌道収縮が大きいかほどLベータ線の強度比が大きくなる。4配位席を占めるZnについては、いまだ複数種の電子状態の存在を示唆す

る情報は得られていない。イオン半径の考え方をもとに導いた軌道収縮の内実が如何なるものかは、今後の検討に待たれる。

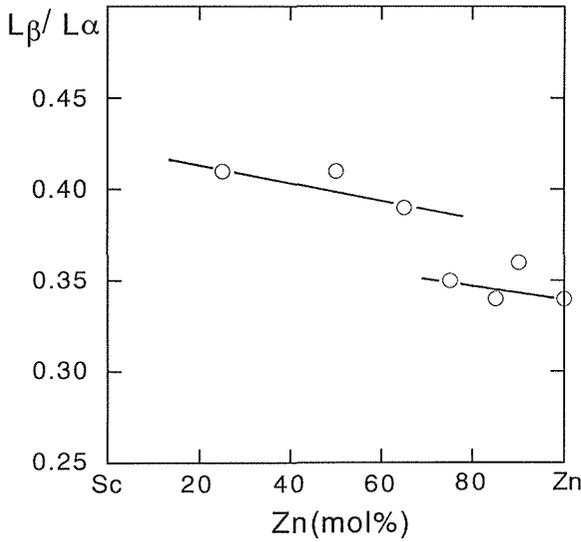


図9.40 (Na, Ca) (Sc, Zn) Si₂O₆におけるLアルファ線とLベータ線強度比の化学組成依存性

6配位席の形態やSi-O結合の性質から、(Na, Ca) (Sc, Zn) Si₂O₆キ石固溶体には、電子状態を異にする2種類の亜鉛、ZnとZn*が存在すると仮定された。ただし、この系においては平均(Sc, Zn)-O距離はほぼ一定であり、Znの軌道収縮度は少ない。EPMAにより状態分析を試みると、Lアルファ線とLベータ線の強度比は、図40に示すように、化学組成によって2種類の傾向をとる。前述の通り、Zn25, Zn50, Zn65, Zn65Aにおいては亜鉛はZn*状態であり、Zn75, Zn85, Zn90においては亜鉛は2種(ZnとZn*)の共存状態、Zn100においては亜鉛はZn状態にある、と推察されている。すなわち、図40のL線の強度比は電子状態の違いを反映している可能性がある。

9.5.4 亜鉛の電気陰性度

CaM2 + Si₂O₆キ石のSi-O結合距離は、前述のNaM3 + Si₂O₆キ石の場合と同様に、M原子の電気陰性度に依存する。図41は平均Si-O(架橋酸素)距離と平均Si-O(非架橋酸素)距離の差、d_{br-nbr}を電気陰性度に対してプロットした図である。電気陰性度が高くなるにつれ差(d_{br-nbr})は小さくなる。この依存性をもとにZnとZn*の電気陰性度をもとめると、ポーリングの尺度で、Znは1.6、Zn*は1.7となる。ちなみにポーリングの化学結合論(3・8表)ではZnの電気陰性度は1.6である。ZnとZn*の電気陰性

度はわずかしかわらないが、このことは、Znタンバクの触媒作用において重要な役割をはたしているかもしれない。なお図41にはZn**として電気陰性度の低いZnが示しているが、これは強い結晶場において認められる亜鉛で、電子状態のうえからは、先に認められた陽性のInと関連するものと推察される。

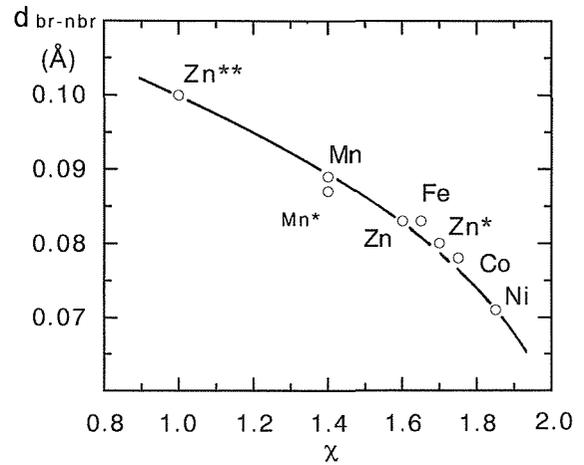


図9.41 CaMSi₂O₆(M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Zn*, Zn**)におけるd_{br-nbr}とMの電気陰性度との相関性

参考文献

- 1) Ohashi, H. (1989). J. Min. Pet. Econ. Geol., 84, 329-334.
- 2) Cox, P. A. (1987). 固体の電子構造と化学, 技報堂出版 149p.
- 3) 松井義人(1979). 岩波講座:地球科学4, 岩波書店 12p.
- 4) Ohashi, H., Osawa, T. and Sato, A. (1995). Acta Cryst., C51, 2476-2477.
- 5) Pauling, L. (1960). The Nature of the Chemical Bond, 3rd edn., Cornell University Press, Ithaca, NY.
- 6) Ohashi, H. (1986). Thermo. Acta, 108, 189-198.
- 7) Ohashi, H. (1987). Thermo. Acta, 111, 185-193.
- 8) Ohashi, H. (1987). Thermo. Acta, 120, 115-120.
- 9) Ohashi, H. (1986). J. Min. Pet. Econ. Geol., 81, 333-339.
- 10) Ohashi, H. (1988). Thermo, Acta, 130, 115-119.
- 11) Ohashi, H. (1988). Thermo, Acta, 132, 187-191.
- 12) Haissinsky, M. (1946). J. Phys. Radium, 7, 7-11.
- 13) Ohashi, H., Osawa, T. and Sato, A. (1990). Acta Cryst., B46, 742-747.
- 14) Ohashi, H., Osawa, T., Sato, A. and Onoda, Y. (1995) J. Min. Pet. Econ. Geol., 90, 327-332.
- 15) Prewitt, C. T., Shannon, R. D., Rogers, D. B. and Sleight, A. W. (1969). Inorg. Chem. 8, 1985-1993.

- 16) Ohashi, H., Osawa, T., Sato, A. and Tsukimura, K. (1996). *J. Min. Pet. Econ. Geol.*, 91, 21 – 27.
- 17) Ohashi, H., Osawa, T. Tsukimura, K. (1987). *Acta Cryst.*, C43, 605 – 607.
- 18) Kimura, M., Ohashi, H. and Osawa, T. (1988). *Phys. Chem. Minerals* 15, 545 – 547.

10. 残された問題と将来の展望

未知物質センターでは、センター設立時から研究することが強く求められていた分野や手法、センター構成員の専門分野、および未知物質研究で望まれるであろう社会的要請等を考慮して、3分野の8つのテーマについて研究してきた。各章が各々のテーマに対応しており、第2章から第9章にわたって記載されている。従って残された問題と将来展望を各章ごとに論ずる。

第2章の研究において、現状での問題としては、大規模化と高精度化である。前者はより大きな系の計算を可能にすることである。後者は局所密度近似を越えた計算を行い、より精度の高い計算を実現させることである。このためには新しい計算手法の開発、局所密度近似を越える理論の開発、改良、並列計算機の進歩とそれに対する対応等が必要である。

擬ポテンシャルデータベースNCPS95が完成すれば水素からヨウ素までの（希ガスを除く）元素から構成される多様な未知物質探索が可能になる。更なる計算手法とハードウェアの発展により将来、有用な物質の設計が可能であろう。

第3章においては、磁性半導体の物性に関する4課題を、キャリアーと局在スピンの相互作用により統一的に説明した。理論面から見た残された関連問題は、近似の問題にしても扱う対象にしても山積している。例えば、局在スピンの量子効果が磁気ポーラロンに与える影響、磁気ポーラロンの非断熱近似領域での取り扱い、局在スピンの分子場近似からの脱却、高密度な伝導電子状態の電子相関の問題、不純物の存在によるクーロン型及び磁気型ランダムポテンシャルの取り扱い、磁気ポーラロン状態の関連した輸送現象の問題等、数限りない。しかも、どれ一つ採っても簡単には解決しない大きな課題である。一方、応用面を考えると、キャリアーと局在スピンの相互作用から生ずる新物性を利用した新たな機能発現の可能性の指摘、更にはそれを利用したモデル実験の提案、実行がそろそろ成されるべき時期に来ているのではないかと思う。そのためには、今後、基礎研究と応用研究の密接な提携あるいは橋渡しが不可欠になるであろう。

第4章の研究課題で、局所密度近似(LDA)を越える取り扱いには、本研究で取り上げた自己相互作用補正以外にも、GW法や量子モンテカルロ法などの手

法がある。これらの手法はLDAに比較して多量の計算を必要とするため適用できる物質が限られている。今後、これらの近似の適用範囲を広げる研究も含めて、LDAを越える手法の研究をしていく予定である。

実空間差分を用いた手法については、今後、並列計算機に向けてプログラムを書き換える予定である。この手法では本研究で用いたような格子点の代わりに曲線座標を用いた空間分割が可能であり、さらに計算効率を高められる可能性がある。また、最近注目を集めているオーダーN法を実空間差分に応用することも可能と考えられており、今後の研究課題である。

第5章の研究においては、無機イオン交換体のデザインと合成に関してかなりの経験とノウハウを蓄積することができた。今後はこれを生かして、さらに複雑な組成、構造を持つ新しい無機イオン交換体の創製に取り組む。

具体的には、これまでの研究では、イオン交換体を構成する金属元素をビスマス元素1種類に限って来た。今後は、複数の金属元素を含む陰イオン交換体の創製に研究対象を広げることにより、より優れた特性をもつ新しいイオン交換体を多数創製することも可能となろう。

また、これまで陰イオンに対する交換基が(NO_3)であるような交換体の創製を重点的に行って来たが、今後はこれ以外の交換基を含む交換体の創製も目指す。

さらに、イオン交換体の組成の一部を有機化合物で置換した化合物の創製研究にも着手する。このような化合物はイオン交換以外の特性を持つ可能性もある。この種の化合物の研究は今後ますます発展するものと予想される。

第6章の研究においては、酸化ビスマスとの二成分系において、希土類酸化物の高濃度領域の相平衡が未確立であるために、それらを十分にキャラクタライズすることが必要である。その結果、全組成領域の平衡状態図を作製すれば、今後の材料科学に有益となる。また、希土類酸化物の添加は δ 相の安定化に有効であるとは結論されなかったので、別の酸化物を選択することにより、そのビスマス複酸化物系の相平衡から δ 相の安定化ならびに新規な相の酸化物イオン伝導特性

を検討することにより、有用な材料が見出されよう。

第7章においては、 In_2O_3 を含む多成分系の高温での相平衡状態図およびそこに出現する層状化合物の結晶構造について研究したが、それらの物性研究は殆ど行なわれなかった。幾つかの企業および大学が上記の物質の電気的・光学的性質、熱電特性等について調べ始めたが基本的な電子状態の解明は殆どなされていない。 In(III) イオンの特性は、イオン半径の面からいうと希土類元素イオンと類似の性質を持っている一方、配位選択性では希土類元素イオンとは全く異なるより多様な結晶化学的挙動を示すことがこれまでの一連の研究から明らかになりつつある。さらに、ほかの元素との組み合わせにより興味ある結晶構造を持つ物質が合成される可能性が高いと期待できる。

第8章においては、希土類元素酸化物と鉄属遷移金属酸化物（二価および三価）の系の相平衡状態図・そこ

に出現する相の結晶構造・物性について体系化を試みた。尚、第8章で行った研究はこれで終了する。今後はその一部を第7章の研究課題の中で進めて行く。

9章においては、Ga, In, Znなどが結晶場の強さにより、それぞれ複数種の電子状態をとること、それにより、電気陰性度やイオン半径を変化させることを明らかにした。けれどもそれぞれは、対応関係において統一性に欠ける部分がある。電子状態の記述も具体的には何らなされていない。これらを補うことが今後の課題である。また得られた結果の適用も、GaやInの化合物に対して、わずかな例が試みられたにすぎない。適用例を広げることが望まれる。さらに、従来同一のイオンを含有するとみられてきたこれらの化合物の研究を、新たな分類をもとに進め、有意義な結果を生み出すことも、課題のひとつである。

11. 研究成果

11.1 発表論文

- K. Kobayashi, Y. Morikawa, K. Terakura and S. Blugel, "Optimized Structure and Electronic Properties of Alkali Metal (Na, K) adsorbed Si (001) Surfaces", *Phys. Rev.*, **B45**, 3469 (1992).
- Y. Morikawa, K. Kobayashi and K. Terakura, "First-principles molecular dynamics study of alkali-metal adsorption on the Si (001) surface", *Surface Science*, **283**, 377 (1993).
- K. Kobayashi, K. Kokko, K. Terakura and Y. Matsui, "First-principles molecular dynamics study of pressure induced structural phase transition of *si*rica", in proceedings of the Second International Conference on Computer Application to Materials and Molecular Science and Engineering, 121 (1993).
- 小林一昭, 寺倉清之, "第一原理計算でどこまでいけるか?", *鉱物学雑誌*, **21**, 211 (1992).
- K. Kobayashi, "A Calculation of Diamond C (001) - 2 x 1, 2 x 2 Surfaces by using the First-Principles Molecular Dynamics", in proceedings of Advanced in New Diamond Science and Technology, ICNDST-4, 255 (1994).
- K. Kobayashi, "Constant Pressure Calculation for BCN Systems in the First-Principles Molecular Dynamics (FPMD) Method", in proceedings of JRCAT INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NANOSCALE SELF-ORGANIZATION, 167 (1995).
- K. Yamamoto and K. Kobayashi, "Electronic structure and stability of the α -Sn / InSb (111) A nonpolar-polar heterojunction interface", *Phys. Rev.*, **B53**, 4539 (1996).
- M. Umehara, "Kohn-Sham density-functional approach to excess electrons coupled with localized spins in antiferromagnetic semiconductors", *Journal of Magn. Magn. Mater.*, **90 - 91**, 531 (1990).
- M. Umehara, "Density-functional approach to doped magnetic semiconductors : Evolution of bound states of electrons as the donor concentration increases", *Physical Review*, **B41**, 2421 (1990).
- M. Umehara, "What happens to dense excess electrons in antiferromagnetic semiconductors, especially in EuTe?", *Journal of Applied Physics*, **69**, 6028 (1991).
- M. Umehara, "Dense excess electrons coupled with localized spins in magnetic semiconductors with doubly charged donors : Eu-rich EuTe", *Physical Review*, **B46**, 12323 (1992).
- K. Ando, K. Takahashi, T. Okuda, and M. Umehara, "Magnetic circular dichroism of zinc-blend-phase MnTe", *Physical Review*, **B46**, 12289 (1992).
- M. Takahashi, K. Mitsui and M. Umehara, "Conduction -electron states in ferromagnetic semiconductors above the Curie temperature", *Physical Review*, **B48**, 17053 (1993).
- M. Umehara, "Photoinduced localized magnetic polaron and luminescence in Eu-chalcogenides, especially in EuTe", *Physical Review*, **B52**, 8140 (1995).
- M. Takahashi, K. Mitsui and M. Umehara, "Multiple-scattering approach to the s-f model in ferromagnetic semiconductors above the Curie temperature", *Physical Review*, **B52**, 16313 (1995).
- T. Hoshi, M. Arai and T. Fugiwara, "Density - functional molecular dynamics with real - space finite difference", *Phys. Rev.*, **B52**, R5459 (1995).
- S. Kobayashi, M. Arai and T. Fugiwara, "Canonical orbitals of the self - interaction - corrected local spin-density approximation in doped systems", *Phys. Rev.*, **B52**, R13718 (1995).
- M. Arai, "Electronic structure calculations by Real-space Finite Difference Method", *Modeling and Simulation for Material Design*, p. 90 (1996) (Proceeding of International Workshop on Computer Modelling and Simulation for Material Design).
- 小玉博志, "ビスマス酸化物ハロゲン化物の熱的安定性と相転移及び合成について", *Material Analysis and Characterization Science* **Vol. 5**, 19 - 36 (1991).
- H. Kodama, "Solidification of Iodide Ions by Reaction with Bi₂O₃", JAERI-92-207 (JAERI-CONF1), 142, The proceedings of the Fourth International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research, (1992).

- H. Kodama, "Solidification of Iodide Ions by Reaction with Bi_2O_3 ", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 3011 (1992).
- H. Kodama, "The removal and solidification of radioactive iodide ions using a new inorganic anion exchanger", The proceedings of the Ion-EX'93 conference held at the North East Wales Institute in Wrexham, UK, April, 1993.
- H. Kodama, "Synthesis of a New Compound, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ by Thermal Decomposition", *J. Solid State Chem.*, **112**, 27 (1994).
- H. Kodama, "The Removal and Solidification of Halogenide Ions using A New Inorganic Compound", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 178 (1994).
- 小玉博志, "ビスマス化合物によるアニオン交換反応", 第九回イオン交換セミナー講演要旨集, 12~20, 1994年.
- 小玉博志, "新しい無機陰イオン交換体, $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ ", 新材料, 出版: 東レリサーチセンター, 1994年.
- H. Kodama, "The Removal and Solidification of Iodide Ion using a New Inorganic Anion Exchanger", Proceedings of The Fourth International Conference and Industrial Conference on Ion Exchange Processes, 1995, September, at Wrexham in UK.
- H. Kodama, "The Removal of Chloride Ion using a New Inorganic Anion Exchanger", Proceedings of The 1995 International Conference on Ion Exchange, 1995, December, at Takamatsu in Japan.
- A. Watanabe, H. Kodama and S. Takenouchi, "Nonstoichiometric Phase with Sillenite-Type Structure in the System Bi_2O_3 - P_2O_5 ", *J. Solid State Chem.*, **85**, 76 (1990).
- A. Watanabe, S. Takenouchi, P. Conflant, J. P. Wignacourt, M. Drache and J. C. Boivin, "Preparation of a Nonstoichiometric Sillenite-Type Phase in the System Bi_2O_3 - As_2O_5 ", *J. Solid State Chem.*, **103**, 57 (1993).
- A. Watanabe, S. Takenouchi, J. P. Wignacourt, P. Conflant, M. Drache and J. C. Boivin, "Synthesis and Polymorphism of PdP_2O_6 ", *J. Solid State Chem.*, **107**, 93 (1993).
- A. Watanabe, M. Drache, J. P. Wignacourt, P. Conflant and J. C. Boivin, "The Dependence of Polymorphism on the Ionic Radius of Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Er}, \text{Y}$) in the Oxide Ion Conductors $\text{Bi}_{0.775}\text{Ln}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ ", *Solid State Ionics*, **67**, 25 (1993).
- A. Watanabe, "Polymorphic Transformation of δ - Bi_2O_3 Stabilized with Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ and Dy) into a New Phase with a C-type Rare-Earth Oxide-Related Structure", *Solid State Ionics*, **79**, 84 (1995).
- A. Watanabe, "Preparation of a New Phase Having a Cation-Ordered C-Type Rare-Earth Oxide Related Structure in the Systems Bi_2O_3 - Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$, and Dy)", *J. Solid State Chem.*, **120**, 32 (1995).
- A. Watanabe, "Phase Equilibria in the System Bi_2O_3 - Y_2O_3 : No Possibility of δ - Bi_2O_3 Stabilization" *Solid State Ionics*, in press.
- A. Watanabe, "Preparation of a Triclinic New Phase Based on a Pseudo-FCC Subcell in the Systems Bi_2O_3 - Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$, and Y)", *J. Solid State Chem.*, **124**, 287 (1996).
- J. Iida, S. Takekawa and N. Kimizuka, "Single crystal growth of LuFe_2O_4 , LuFeCoO_4 and YbFeMgO_4 by the floating zone method", *J. Crystal Growth*, **102**, 398 (1990).
- M. Nakamura, N. Kimizuka and T. Mohri, "The phase relations in the system In_2O_3 - Fe_2ZnO_4 - ZnO at 1350 °C", *J. Solid State Chem.*, **86**, 16 (1990).
- K. Siratori, N. Mohri, H. Takahashi, J. Iida, M. Tanaka, M. Kishi, Y. Nakagawa and N. Kimizuka, "Effect of the pressure and the rare earth substitution on the Verwey transition of YFe_2O_4 ", *J. Phys. Soc. Japan*, **59**, 631 (1990).
- N. Kimizuka, T. Mohri and M. Nakamura, "The phase relations in the system In_2O_3 - A_2BO_4 - BO at elevated temperatures ($\text{A} : \text{Fe}, \text{Ga}$, or Cr , $\text{B} : \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$, or Cu)", *J. Solid State Chem.*, **87**, 449 (1990).
- 君塚昇, "無機材質研究所に未知物質探索センター発足する", 月刊ニューセラミックス, No. 6, 86 (1991).
- M. Nakamura, N. Kimizuka and T. Mohri, "The phase relations in the system In_2O_3 - ZnGa_2O_4 - ZnO at 1350 °C", *J. Solid State Chem.*, **93**, 298 (1991).
- A. Fujimori, N. Kimizuka, T. Akahane, T. Chiba, S. Kimura, F. Minami, K. Siratori, M. Taniguchi, S. Ogawa and S. Suga, "Electronic structure of MnO ", *Phys. Rev.*, **B42**, 7580 (1990).

- M. Isobe, N. Kimizuka, M. Nakamura and T. Mohri, "Structures of YbMnO_3 ", *Acta Crystallogr.*, **C47**, 423 (1991).
- M. Isobe, N. Kimizuka, J. Iida and S. Takekawa, "Structures of LuFe_2O_4 , LuFeCoO_4 and YbFeMgO_4 ", *Acta Crystallogr.*, **C46**, 1917 (1990).
- A. E. Bouquet, A. Fujimori, H. Namatame, M. Takano, S. Suga and N. Kimizuka, "Electronic structure of $\text{SrFe}^{1+}\text{O}_3$ and related Fe perovskite oxides", *Phys. Rev.*, **B45**, 1561 (1992).
- 君塚昇, "新物質の探索研究(無機材質研究所の一事例) 副題: R_2O_3 - A_2O_3 -BOの三元系に出現する層状化合物をとる化合物群の合成(R:希土類元素, A:三価陽イオン元素, B:二価陽イオン元素)", *研究技術開発*, **6**, 37 (1991).
- N. Kimizuka, M. Isobe, M. Nakamura and T. Mohri, "Syntheses and crystal data of homologous compounds $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1, 2, 3, 7, 11, 13, 15$ and 19) and $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 8$ and 9) in the In_2O_3 - ZnFe_2O_4 - ZnO system", *J. Solid State Chem.*, **103**, 394 (1993).
- M. Nakamura, N. Kimizuka, T. Mohri and M. Isobe, "Phase equilibria in the system In_2O_3 - ZnM_2O_3 - ZnO at 1350°C ($M: \text{Fe, Ga, or Al}$) and crystal chemical consideration for $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ phase having $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_m$ -type structures", *J. Alloy and Compounds*, **192**, 105 (1993).
- J. Iida, M. Tanaka, Y. Nakagawa, S. Funahashi, N. Kimizuka and S. Takekawa, "Magnetization and spin correlations of two dimensional triangular antiferromagnet LuFe_2O_4 ", *J. Phys. Soc. Japan*, **62**, 1723 (1993).
- 君塚昇, "結晶化学的手法による新物質探索"平成二年度無機新素材産業対策調査(材料別問題別調査研究)委託調査研究報告書ーファインセラミックス(FC)の材料科学に関する調査, 第三章, 第五節52ページ(1991) 社団法人ファインセラミックス協会分担執筆.
- M. Nakamura, N. Kimizuka, T. Mohri and M. Isobe, "The phase relations in the system In_2O_3 - ZnAl_2O_4 - ZnO at 1350°C ", *J. Solid State Chem.*, **105**, 535, (1993).
- 中村真佐樹, 君塚昇, 毛利尚彦, 磯部光正, "ホモロガス相 $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ (m :自然数)の同型化合物の合成および構造", *固体物理*, **28**, 317 (1993) アグネ社.
- M. Nakamura and N. Kimizuka, " $\text{In}(\text{Ti}_{1/2}\text{M}_{1/2})\text{O}_3(\text{MO})_m$ ($M: \text{Zn or Mg}$, m :natural number) Synthesis and Crystal Structures", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, **Supply**, 32, 184 (1994).
- N. Uchida, Y. Bando, M. Nakamura and N. Kimizuka, "High resolution electron microscopy of homologous compounds $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ", *J. Electronmicroscopy*, **43**, 146 (1994).
- M. Isobe, N. Kimizuka, M. Nakamura and T. Mohri, "Crystal structures of $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1, 4, 5$ and 6)", *Acta Crystallogr.*, **C52**, 332 (1994).
- N. Kimizuka, M. Isobe and M. Nakamura, "Synthesis and crystal data of homologous compounds $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 3, 4$ and 5), $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ and $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 7, 8, 9$, and 16)", *J. Solid State Chem.*, **116**, 170 (1995).
- Sato, A., Osawa, T. and Ohashi, H., (1994), " $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$ " *Acta Cryst.*, **C50**, 487 - 488.
- Ohashi, H., Osawa, T. and Sato, A., (1994), " $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ ", *Acta Cryst.*, **C50**, 838 - 840.
- Ohashi, H., Osawa, T. and Sato, A., (1994), " NaVSi_2O_6 ", *Acta Cryst.*, **C50**, 1652 - 1655.
- Sato, A., Osawa, T. and Ohashi, H., (1995), "Low temperature form of $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$ ", *Acta Cryst.*, **C51**, 1959 - 1960.
- Ohashi, H., Osawa, T. and Sato, A., (1995), "Low pressure polymorph of $\text{Co}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ", *Acta Cryst.*, **C51**, 2213 - 2215.
- Ohashi, H., Osawa, T. and Sato, A., (1995), "Low density form of $\text{NaGaSi}_2\text{O}_6$ ", *Acta Cryst.*, **C51**, 2476 - 2477.
- Ohashi, H., Osawa, T., Sato, A. and Onoda, Y., (1995), "Structures and Solid-State Gallium-69 NMR Spectra of $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$ ", *J. Min. Petr. Econ. Geol.*, **90**, 327 - 332.
- Ohashi, H., Osawa, T., Sato, A. and Tsukimura, K., (1996), "Structures of $(\text{Na, Ca})(\text{Sc, Zn})\text{Si}_2\text{O}_6$ clinopyroxenes formed at 6GPa Pressure", *J. Min. Petr. Econ. Geol.*, **91**, 21 - 27.

11.2 特許出願

| 出願日 | 出願番号 | 発明の名称 | 発明者 |
|-------------|----------|---|------------|
| 平成3年6月11日 | 3-166318 | 放射性ヨウ素イオンの除去 | 小玉博志 |
| 平成3年8月26日 | 3-238740 | 放射性ヨウ素イオンの除去 | 小玉博志 |
| 平成4年6月22日 | 4-187487 | $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の式で示される化合物およびその製造法 | 小玉博志 |
| 平成4年7月13日 | 4-208438 | $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の製造法 | 小玉博志 |
| 平成4年7月13日 | 4-208458 | 新しい無機イオン交換体を用いた放射性ヨウ素イオンの除去および固化方法 | 小玉博志 |
| 平成4年8月6日 | 4-231333 | $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ を有効成分とする無機イオン交換体 | 小玉博志 |
| 平成6年2月14日 | 6-39219 | (NO_3)を含む新規なビスマス化合物及びその製造方法 | 小玉博志, 渡辺昭輝 |
| 平成6年3月18日 | 6-73938 | $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{NO}_3)$ の製造法 | 小玉博志 |
| 平成7年2月9日 | 7-044824 | ビスマス化合物、その製造法と無機陰イオン交換体 | 小玉博志, 渡辺昭輝 |
| 平成7年12月4日 | 7-344572 | ビスマス鉛化合物 | 小玉博志 |
| 平成3年11月22日 | 2-320481 | 正方晶系の構造を有する新規なビスマス・ヒ素酸化物化合物 $\text{Bi}_{18.7}\text{As}_{1.3}\text{O}_{31.1}$ とその製造法 | 渡辺昭輝 |
| 平成3年9月9日 | 3-256983 | 正方晶系の構造を有するビスマス・パラジウム・銅酸化物とその製造法 | 渡辺昭輝 |
| 平成3年10月25日 | 3-307004 | 一般式 PbPdO_2 で示される斜方晶系の構造を有する鉛・パラジウム酸化物化合物からなる電気伝導材料 | 渡辺昭輝, 野崎浩司 |
| 平成4年4月24日 | 4-131747 | 一般式 PdP_2O_6 で示される斜方晶系の構造を有するパラジウム・リン酸化物化合物とその製造法 | 渡辺昭輝, 竹之内智 |
| 平成6年4月5日 | 6-93138 | 体心立方晶系の構造を有するビスマス希土類酸化物固溶体とその製造法 | 渡辺昭輝 |
| 平成6年11月11日 | 6-303176 | 体心立方晶系構造のビスマス希土類酸化物固溶体とその製造方法 | 渡辺昭輝 |
| 平成7年3月3日 | 7-070735 | 三斜晶系構造のビスマス希土類酸化物固溶体とその製造方法 | 渡辺昭輝 |
| 平成7年9月26日 | 7-272042 | 酸化物イオン伝導体用ビスマス・バナジウム酸化物およびその製造法 | 渡辺昭輝 |
| 外国特許登録 (仏国) | | | |
| 平成4年3月18日 | 9203235 | 放射性ヨウ素イオンの除去方法 | 小玉博志 |

11.3 受賞

Noboru Kimizuka, 1990, September, International Center for diffraction data certificate awarded Noboru Kimizuka in recognition of significant contribution to the powder diffraction file No. of patterns 41 set 40

内田信哉・板東義雄・中村真佐樹・君塚昇, 平成6年4月日本セラミックス協会 第19回セラミックスに関する顕微鏡写真展 ケラモグラフィック学術賞・銀賞「 $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ の変調構造」

小玉博志, 平成7年4月17日 科学技術庁注目発明選定証「新しい無機イオン交換体並びにこれを用いたヨウ化物イオンの除去および固化法」

小玉博志, 平成7年4月20日 科学技術庁長官賞(研究功績者表彰)「ビスマス系無機陰イオン交換体の創製及び反応に関する研究」

梅原雅捷, 平成7年5月19日 科学技術庁長官賞(業績表彰)「磁性半導体の伝導電子状態と物性に関する研究に於て磁気ポーラロンの概念を確立し磁性半導体の諸特性の発現機構の解明に貢献した」

発行日 平成8年11月28日

無機材質研究所研究報告書第92号
未知物質の探索に関する研究
(第1報)

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