

無機材研ニュース

第34号

昭和50年8月

複合ビスマス酸化物の研究

第10研究グループ

本研究で取上げるビスマス複合酸化物とは、ペロブスカイト構造あるいは ReO_3 構造の中に周期的に Bi_2O_3 の単層が介在する層状構造の酸化物群を指し、その化学式は $(\dot{M}_2\text{O}_3)(\text{M}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n})$ で表わされる。 \dot{M} は三価金属で主としてBi, MはK, Na, Ca, Sr, Ba, PbあるいはBiなど一〜三価の金属, RはTi, Nb, Ta, W等の四〜六価金属である。この化学式の $(\dot{M}_2\text{O}_3)$ の部分が層状のBi酸化物, $(\text{M}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n})$ の部分がペロブスカイト又は ReO_3 構造の部分に相当する。ペロブスカイトと同様、各金属の原子価補償によって数多くの化合物を得ることが想像されるが、事実 B. Aurivillius (1950) によって初めて $\text{Bi}_2\text{CaNb}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 及び $\text{Bi}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$ が発見されて以来、既に同種の化合物が数十種報告されている。

これらの層状ビスマス酸化物はいずれも強誘電体で、比較的高いキュリー温度を持つものが多く、したがって高温誘電材料としての利用がまず期待できる。また最近ではこれら物質の結晶をレーザー光線などのモジュレーターとして利用する電子光学面での応用への期待も高まりつつある。光学的大容量メモリーへの利用などもその例で、これは従来の集積回路方式に対し、多くの情報を一度に平面上で並列処理できる点で大きな利点がある。このような利用面を考えると、良質の結晶を得ることがまず第一に要求されることが明らかである。この良質という意味の中には、光の吸収が少ない、電気光学的効果が高い、あるいはスイッチングの繰返しによる疲労が少ないなどの基本的物性の良さと、結晶がへき開や割目を持たず、加工に適する(あるいは耐える)晶癖、強度、硬度を有するなどの結晶学的特性の良さが含まれる。また上記の諸条件が満たされても、そのような結晶を育成することの技術的難度が問題になる。ビスマス層状酸化物の一つである $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ はスイッチングの繰返しによ

る疲労や歪の蓄積等の点に問題がなく有望視されているが、結晶学的特性と育成技術上に種々の難点がある。この難点はすべてのビスマス層状酸化物に多かれ少なかれ共通のもので、それは層状構造に由来するへき開ができやすいこと、及びキュリー温度以上で晶出した結晶は冷却過程でキュリー点を通過する時点で歪を受け、これがポリシンセティックな双晶群の発生や時として結晶破壊をうながすことなどである。またビスマス酸化物が比較的蒸発しやすい性質を持つため、育成過程で融体のストイキオメトリーが徐々に変化すること、及びビスマスを含む融体が一般に化学的に活性で容器を侵しやすいことなども育成技術上の大きな問題といえよう。

本研究では、以上の理由から、主目標を良質でかつ育成技術上の難点の少ない複合ビスマス酸化物の開発に置き、その意味から研究対象を単一物質に限定せず、Bi-Ti-O, Bi-Nb-O, Bi-W-O等比較的広く選定した。これら基本系に、ペロブスカイトのAサイトを占める諸金属に相当するモディファイアー、例えばNa, K, Pb, Sr, Ba, Ca等を加え原子価補償的に系統的合成を実施して良質の物質を見出すのが第一の目標である。次に育成技術の問題であるが、その主眼は当然キュリー温度以下での結晶育成に置かれねばならぬ。このためには熱水溶液法、種々のフラックス法がまず考えられるが、熔融電解法を応用した育成法が有望と思われる。以上のような若干開発指向的研究は、常により基本的研究によって支えられなければ系統的發展につながらないことは明らかである。合成の基礎としての相平衡研究は対象とするすべての基本系について実施され、再吟味される。また結晶育成の基礎としての融体の構造及び物性のX線研究、融体⇌固体転移の研究は本グループ研究の重点研究の一つである。

溶融塩電析について

フラックス法、化学輸送法、気相法等の結晶育成法においては、温度、濃度、圧力等を制御要素として結晶成長を行っているが、溶融塩電解結晶析出法では一定温度に保った溶融塩中の電気化学的反應条件を制御することにより結晶成長を行っている。

融体からの結晶成長は、気相、水溶液相からの育成法にくらべて、いくつかの違いがある。水溶液の電気化学において知られていることは、溶融塩の場合にも適用されるけれども、細部についてみると種々の相違点があり、これらの相違は溶融塩の特質によって生じるものである。

溶融塩は水、あるいはその他の分子性溶媒を含まず、一般に高温で存在し、その範囲は 100℃ 近辺から

1,000℃ 以上に達する。溶融塩は完全あるいは少なくとも部分的にイオンに解離している高温の液体であることは各種の方法によって実験的に明らかにされており、その構造に関しては種々のモデルが提案されているが、広く適用できる理論はいまだに確立されていない。

溶融塩のうちでは、ハロゲンのアルカリ塩などのようにその組成や構造が比較的簡単なイオン性液体もあるがオキシアニオンを含む割合に複雑なイオン性液体となる炭酸塩、硫酸塩等、また複雑なイオン会合液体が含まれる硼酸塩、磷酸塩、珪酸塩等がある。いずれの液体においても、固体結晶のイオン特性が溶融状態においても維持されている。

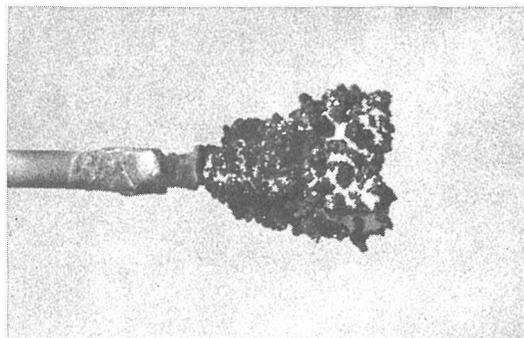
一般にこれらの塩が単独に用いられることはほとんどなく、電解浴の諸特性を賦与するために他のハロゲン化物などを混合して多成分溶液として用いられる。ここで添加されたハロゲン化物は一種の溶媒と見なすことができるが、これらもまた完全にイオンに解離している点が水溶液と著しく異なる点である。これらの多成分溶融塩では安定な錯体イオンが形成されることが多く、フルオロアルミニウムアルカリ浴中の AlF_6^{3-} 、 AlOF_2^- などはこの典型的な例である。

溶融塩電解の電極反應プロセスは、溶融塩に接している電極表面上の電気化学的二重層の構造に関係がある。溶融塩中の二重層は、水溶液中のような単純なヘルムホルツ面と拡散層とから成っているのではなく、正、負それぞれ過剰に帯電した層が交互に重なった多重層の構造をしており、通常、電極表面の荷電は正符号であるといわれる。この観点から、正に帯電しているイオンの電極反應は、既に吸着している負のイオンを介して取りつがれることになる。

溶融塩中の電極反應プロセスは、錯体形成により大きな影響を受ける。すなわち、陽イオンの正の電荷は、負の配位子によりスクリーンされたり、負に帯電した錯イオンとなり、電極表面による反発は減少するか、あるいは吸引に変わり、陰極に析出する。溶融塩中の錯イオンの性質はまだはっきりしていないために、錯イオン生成の役割は十分に理解されていない。多成分溶融塩系の場合には、最も高濃度の成分のものを溶媒、低成分のものを溶質と見なすことができるか、いずれもイオン状態にあり、溶媒のイオンもまた不活性ではなく、ある電位では電気化学的酸化還元プロセスに含まれるために電極反應は複雑となる。したがって溶解イオンによる電極反應は溶媒イオンが電子移動に関与しない電位だけが対象となる。

溶融塩系における電極反應については、実験条件の困難さに起因する技術的な問題のために、不明な点が多く、また、各種溶融塩系を通じて、一つの基準を与え、相互に変換することができる参照電極が得られていないことも、これらの問題の解明を困難にしている。

陰極析出の場合、結晶核の生成ならびに結晶成長を開始させるためには適当な過電圧が必要である。しかしながら、結晶を大きく成長させることは、新たな結晶核を生成させることよりも、エネルギー的には、さほど有利でない。つまり、結晶成長過電圧は、結晶核生成過電圧にくらべて、さほど低くない。したがって溶融塩からの電析結晶は、水溶液からの電析結晶と同様に、微細なものとなる。



フルオロアルミニウム塩浴からの陰極析出物 (LaB_6)

比較的大きな結晶を電析させるためには、電極表面二重層内部に入り込むイオンあるいは原子が存在しないような単純溶融塩を使用した浴の、低電流密度による電解が必要である。

以上のように、電気化学的に大きな結晶を析出させるには種々の面で問題点が多いが、現在までのところ、次の三つの電析方法が考えられている。

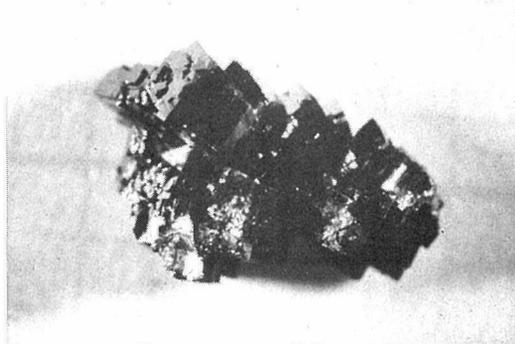
- (1) 目的の化合物が得られるような組成の溶融塩からの直接電析
- (2) 目的の化合物の組成とは無関係な溶媒に化合物を溶融した浴からの電析
- (3) 電気化学輸送現象を利用する方法

これらのうち、方法(1)は最も広く用いられており、この方法では目的の化合物析出量が増加するに伴って、電解浴の組成も変化する。その結果、溶融塩の化学ポテンシャルも絶えず変化するために、析出物の組成も一様ではなくなるという欠点がある。この欠点を補うためには、析出すべき化合物の量にくらべ非常に大量の溶融塩を使用することが必要となる。

(2)は(1)の欠点を少なくしようとするものであり、この方法は、ある限られた過電圧の範囲内で、溶媒と溶質の化学ポテンシャルが、目的の化合物のみを析出するのに適しているような溶媒系を使用することである。

(3)は金属の電解精製法と非常に似通ったもので、金属の結晶育成にはしばしば用いられている。この方法では、

成長すべき結晶と同じ組成の多結晶体を陽極として用い、陰極には種結晶あるいは溶融塩に不活性な材質を使用する。電解浴に直流電流を通じることにより、多結晶体物質は溶解され、溶融塩を通して対極に輸送される結果、陰極上に結晶が成長することになる。このように電気化学的輸送法は電解浴の組成に変化がないために、化学ポテンシャルにも変化がない。そのために、電解による酸化還元生成物間の相互反応は起らない。原則として、電解温度において絶縁性を示さないような化合物の結晶は、熱力学的に適切な溶融塩を使用し、電気化学輸送法を応用することによって、育成することができることになる。



付着電解質を浸出分離した後のLaB₆

金属酸化物における原子価制御機構の問題点

BaTiO₃に三価希土類元素を添加した場合どのような原子価制御機構が働くであろうか。例えば希土類の添加様式が“Ba_{1-x}La_xTiO_{3+δ}”であるとすると、Ba_{1-x}La_x³⁺Ti_x³⁺Ti_{1-x}⁴⁺O₃²⁻のように、ペロブスカイトA²⁺B⁴⁺O₃のB位置が混合原子価になることにより、A位置に置換した希土類による過剰の正電符を制御するであろうとの考え方は従来一般的なものとしていた。このような考え方により、希土類添加型BaTiO₃の半導性を、ホッピング模型もしくはスモールポラロン模型によるものとして一応説明されている。このような複酸化物でなくとも、例えばMgOのような単純酸化物にFe³⁺を添加した場合、もしFe³⁺のホストへの溶解が可能であるとすれば、陽イオン空孔の増加、もしくは陰イオン空孔(酸素空孔)の減少によって電気的中性条件を満足することができると考えられている。以上のような考え方はVerway流の一般的考え方として受け入れられている。

このような欠陥平衡は実際に起り得るであろうか。酸

素の自己拡散係数、ESRスペクトル、真比重、X線理論回折強度及び実測強度などの各測定の結果から、このような欠陥平衡は実際にはなかなか起りにくいというのがわれわれの結論である。

BaTiO₃への希土類の添加を“Ba_{0.9}La_xTiO_{3+δ}”の様式に従って実行した場合を考えてみよう。0.1 ≤ x ≤ 0.14の組成範囲で得られるペロブスカイト化合物は少なくともX線的に単一相である事実は注目される。例えば単一相“Ba_{0.9}La_{0.125}TiO_{3+δ}”の欠陥構造を考える場合、電気的中性条件の他にA位置とB位置の位置の数(空孔を含めて)が等しい条件を満足しなければならないことは容易に理解される。この二つの条件を仮定し、更にLa³⁺, Ti⁴⁺を仮定して計算すると、上記組成は(Ba_{0.875}La_{0.125}□_{0.0037})(Ti_{0.972}□_{0.028})O₃のような構造式を与える。実際このような構造式が妥当なものかどうかは、上記組成と構造を仮定してX線回折強度を計算し、実測強度と比較するか、上記組成と格子定数値とから計算

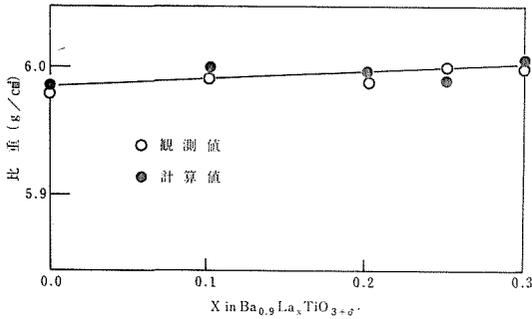


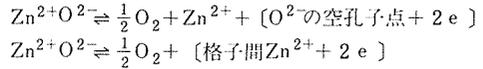
図1 組成 $Ba_{0.9}La_xTiO_{3+\delta}$ がA位置及びB位置空孔を含むとして計算された比重と実測比重

される比重と実測比重とを比較してみるのが一方法である。この構造に対する計算比重は5.99₇であり、ピクノメーターによる実測比重は6.02₁ではほぼ等しい値となっている(図1)したがって、A位置とB位置の原子数が等しい組成“ $Ba_{0.9}La_{0.1}TiO_{3+\delta}$ ”についても、単純な原子価制御機構で電気的中性条件を満足する方式の他に、A位置とB位置に等量の空孔を導入して電気的中性条件を満足する方式があり得ることが予想されるであろう。実際この例でも両位置に空孔の存在を仮定した構造の計算比重と実測比重とは一致している(図1)。いづれにしても欠陥平衡式を理解していなくては、固相の関係する化学や物理の完全な理解が難しい分野は大変多い。現在A位置空孔のみ、あるいはB位置空孔のみを含む多結晶の合成は可能となっており、おのおのについて大変興味ある物性が得られている。このことについては次の機会に述べることにしたい。

MgOに Fe^{3+} を添加した場合について考えてみる。このものの酸素の自己拡散係数の値を図2に示した。同時に比較のために“純粋”のMgOの拡散係数も表示してある。これらの値は単結晶もしくは、多結晶中に含まれる単結晶粒子に対する値と考えて戴きたい(この解析方法については省略する)。 Fe^{3+} を添加したMgOの拡散係数は、ある温度以上で“純粋”のMgOのそれをりょうがして、高い活性化エネルギーを与えている。この事実は前記Verway流の考え方では説明がつかない。かりに Fe^{3+} として固溶したとしても酸素の欠陥濃度、したがって拡散係数は減少するはずだからである。このような実験結果を説明するために、 Fe^{3+} としてのMgOへの固溶の結果($Fe^{3+}\square Mg^{2+}$)O型の欠陥体を得、このものはMgOに比較して酸素を解離しやすいものと考えられた。このような考え方はBa-La-Ti-O系ペロブスカイト化合物の

電気的中性条件が、基本的にはA位置及びB位置空孔の存在によってのみ達成し得、A位置に空孔を含んだ欠陥体が酸素を容易に解離し得るとの実験結果と同列にある。なにゆえに陽イオン空孔を含んだ場合に、金属酸化物の酸素が解離しやすいかは、当該系の化学結合性の問題で、例えばメスバウワースペクトルにおける反跳率と欠陥構造との関係についての実験などは、その解決に有効と考えられる。

このような金属酸化物における不純物添加時での欠陥平衡の問題は、考え方が確立している反面、実験的証明が、欠陥平衡の酸素分圧依存性を調べる程度で、これは必ずしも完全なものとはいえない。このことは不純物無添加時での欠陥平衡についても同じことがいえる。例えば還元型半導体として知られているZnOが、どのようにして伝導電子を供給できるかについては一応次の二の場合が規定される。



現在、後者が妥当なモデルとして教科書などにも採用されているが、われわれの推定ではこのモデルも疑わしいものになってきている。

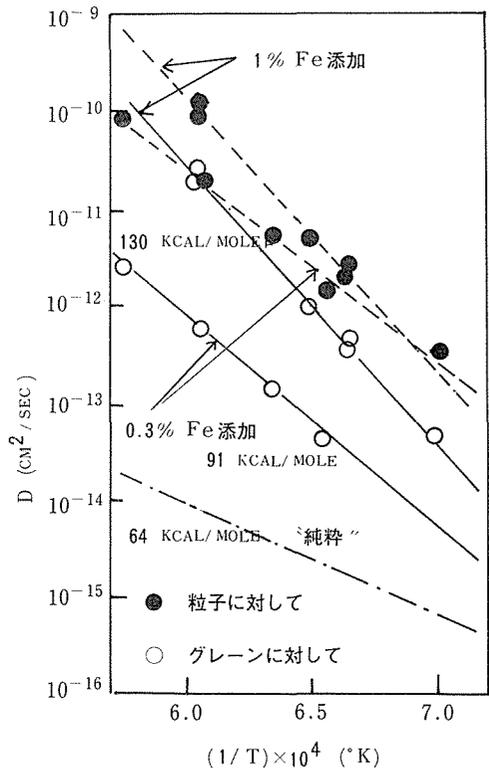


図2 Fe添加MgO多結晶の酸素の自己拡散係数

第4回無機材質研究所 研究発表会の開催について

昭和49年度において、所期の研究目標を達成した第9研究グループ（酸化ニオブ：NbO）及び第10研究グループ（カルコゲンガラス：As-X Glass）の研究成果の発表会を下記により開催いたします。

日時 昭和50年9月18日(木) 午後1時より午後4時50分まで
場所 東京都港区新橋2-19-10 蔵前工業会館 5階ホール

あいさつ

(13:00~13:10)

所長 田賀井 秀夫

酸化ニオブ (NbO) に関する研究

(13:10~14:50)

総合研究官 後藤 優

Nb-O系の研究のうち、特にNbO₂-Nb₂O₅領域のホモロガス化合物群の結晶化学的問題に重点を置いて報告する。ホモロガス化合物の分類、相平衡、構造的特徴、及び各種の欠陥に関する研究がこれに含まれる。特に、欠陥の研究は平衡研究から導かれた比重及び重量測定的データと、新しい方法である欠陥構造の格子像観察による二、三の新知見を含んでいる。またNb₂O₅の多形に関する研究では、従来ほとんど不明であった八つの多形の相平衡的位置づけが行われている。Nb₂O₅にはP, R, M,

N, B, T, TT及びHの八多形が存在するが、本研究ではM及びNを除く六多形を熱力学的安定相として相図上に位置づけている。また長く不明のまま残されていたT相の解析に成功している。

NbO, NbO₂及びNb₂O₅の単結晶の育成法、試料の精製法、及びNb₂O₅の触媒の利用に関係すると思われる二、三の表面化学的知見についても報告が行われる。

カルコゲンガラス (As-X Glass) に関する研究

(15:00~16:40)

総合研究官 長谷川 泰

合成に関する研究ではガラスの分析方法に関する研究と関連をもちつつ、基本的な成分系であるAs-S系ガラスの合成時における溶融容器のシリカガラスとカルコゲン化物融液との相互反応や、均質なガラス形成プロセスについて、基本的段階の一部を明らかにした。

ガラス状態に関する研究では、微量成分を含むセレン系ガラスにおける赤外分光研究において、結合状態に関する新たな情報を得るとともに、結晶化し難いAs₂S₃ガラスから水熱条件下でAs₂S₃の結晶化に成功し、さらに結晶化過程についても新事実を得た。また、カルコゲン間共融体と鉄との摩砕反応生成膜についても新たな特性が見出された。

合成したガラスの物性研究では、熱伝導特性、粘度、熱膨脹特性、機械物性などが組成依存性や温度依存性を中心に研究を行い、それぞれ新たな知見を得た。

— 外部発表 —

※ 投 稿

題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
Single Crystals of T-Nb ₂ O ₅ Obtained by Slow Cooling Method under High Pressures	田村 脩蔵・加藤 克夫 後藤 優	Z. anorg. allg. Chem. 410 313 (1974)
Effect of Halide Dopants on Fabrication of Transparent Polycrystalline MgO	池上 隆康・松田 伸一 鈴木 弘茂	J. Am. Ceram. Soc. 57 11 507 (1974)
Defect Ferroelectrics of Type Pb _{1-x} TiO _{3-x}	白崎 信一・高橋紘一郎 山村 博・掛川 一幸 毛利 純一	J. Solid State Chem. 12 1-2 84 (1975)
Order-Disorder Phenomena of Cationic Vacancies in a Vanadium Sulphide, V ₅ S ₈	中沢 弘基・佐伯 昌宣 中平 光興	J. Less-Common Metals 40 57 (1975)
赤外透過性カルコゲンガラスの温度場の解析	栗山 正明・片山 功蔵 田熊 良行・長谷川 泰 大坂 俊明	日本機械学会論文集 41 342 607 (1975)
Infrared and Mass Spectral Studies of Complexes of Bis (Hexafluoroacetylacetonato)Metal(II) with 1, 10-Phenanthroline	泉 富士夫・黒沢 亮子 川本 博・赤岩 英夫	Chem. Lett. 379 (1975)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発 表 日
固体中の陽電子の波動関数	千葉 利信	米 国 物 理 学 会 会	4 月 28 日
Si ₃ N ₄ の高温媒質の検討	木島 式倫	窯 業 協 会 年 会 会	5 月 14 日
無定形シリカ球の合成と加熱性状	下平高次郎・戸室 昇	粉 体 粉 末 冶 金 協 会 会	5 月 15 日
Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ の組成変動	掛川 一幸	窯 業 協 会 年 会 会	5 月 15 日
欠陥Laオルソフェライトの磁性及びそのメスバワースペクトルの研究	山村 博・高橋紘一郎・白崎信一 大島 弘哉・掛川 一幸	窯 業 協 会 年 会 会	5 月 15 日
ゲルマン酸鉛Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁ 及びゲルマン酸シリコン酸鉛Pb ₅ Ge _{3-x} Si _x O ₁₁ 単結晶の強誘電性及び焦電性	高橋紘一郎・ロバート,E,ニューナム リスリー, E, クロス	窯 業 協 会 年 会 会	5 月 15 日
MgOの焼結及び酸素拡散におよぼすCaOの添加効果	小松 優・池上 隆康・高宮陽一 白崎 信一・田賀井秀夫	窯 業 協 会 年 会 会	5 月 16 日
無機化合物の電顕格子像とコンピューターシミュレーション像	堀内繁雄・永田文男・松井良夫	日 本 電 子 顕 微 鏡 学 会 会	5 月 23 日
単結晶マグネシアの物理的性質について	下平高次郎・高宮陽一・戸室 昇	窯 業 協 会 年 会 会	5 月 29 日
無機材質ウィスカーの現状と将来	瀬 道 信 雄	日 本 複 合 材 料 学 会 会	6 月 6 日
lineage 構造について	小松 啓	日 本 鈷 物 学 学 会 会	6 月 11 日
水熱条件下におけるanataseの結晶化	泉 富士夫・藤木 良規	日 本 鈷 物 学 学 会 会	6 月 12 日
Brookiteの合成 (I)	三橋 武文・渡辺 遵	日 本 鈷 物 学 学 会 会	6 月 12 日
Rutile単結晶育成と形態変化	藤木 良規・泉 富士夫	日 本 鈷 物 学 学 会 会	6 月 12 日
合成希土類ガーネットの累帯構造と光学異常	北村健二・進藤 勇・小松 啓	日 本 鈷 物 学 学 会 会	6 月 12 日
CaOを含むMgOの太陽炉による溶融	高宮 陽一・長谷川安利 田賀井秀夫・嵐 治夫	日 本 学 術 振 興 会 第 124 委 員 会	6 月 19 日
ホウ化ランタンの結晶育成と結合	河合七雄・田中高穂・村中重利 青野正和・大島忠平	日 米 セ ミ ナ ー	6 月 25 日

★ M E M O ★

運 営 会 議

6月10日、第56回運営会議が「昭和51年度の重要事項について、再編成研究グループについて」の議題で開催された。

研 究 会

結晶成長研究会（第4回）、5月20日、21日、「米英における結晶成長研究会の動向、メルト成長の最近の傾向」の議題で開催され、討論が行われた。

アルミナ研究会（第6回）、6月18日、「ベータアルミナ及びMgO-Al₂O₃多結晶体のクリーブについて」の議題で、アメリカ・ユタ大学Prof. R. S. Gordon を招いて講演が行われた。

高圧力研究会（第11回）、6月19日、「ペンシルバニア州立大学における強誘電体の研究について」の議題で、アメリカ・ペンシルバニア州立大学Prof. L. E. Cross を招いて講演が行われた。

硼化ランタン研究会（第7回）、6月30日、「表面、薄膜研究の現状（特にLEEDを中心にして）、薄膜の電子放射」の議題で開催された。

窒化けい素研究会（第6回）、6月30日、「Si₃N₄固

溶体について、Si₃N₄焼結体の高温強度について」の議題で開催された。

海 外 出 張

第2研究グループ総合研究官川田功は、昭和50年度中期在外研究員として、ヨーロッパ諸国における遷移金属カルコゲン化合物の研究において、合成方法、結晶化状態と構造の関係及び物性の面に関する研究状況調査のため、昭和50年6月15日から9月9日まで西ドイツ、スイス、フランス及びオランダへ出張した。

来 訪

5月8日、ソ連、熱流研究所 Prof. P. V. Popov が来訪して所内を見学された。

5月21日、日加科学技術協力 Mr. N. Haffey 他5名が来訪して所内を見学された。

最近の出版物

無機材質研究所研究論文集 第3集

無機材質研究所 年 報 昭和49年度

発 行 日 昭和50年8月1日 第34号

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS

〒300-31 茨城県新治郡桜村大字倉掛

電 話 0298-57-3351