

酸化ビスマスに関する研究

1 9 8 8

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第54号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
2. $\text{Bi}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_3$ ($x=0.215\sim0.235$) 及び $\text{Bi}_{2-2x}\text{Ho}_{2x}\text{O}_3$ ($x=0.205\sim0.245$) の 相平衡と酸化物イオン伝導特性	4
3. $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ とその固溶体の結晶構造	10
4. TeO_2 を第 2 成分とする擬 3 成分系化合物	14
4.1 相平衡及び物質探索	14
4.2 電気伝導度の測定	22
5. Bi_2MoO_6 の多形と結晶構造	29
5.1 Bi_2MoO_6 の多形の熱力学的安定関係	29
5.2 Bi_2MoO_6 の高温安定相の結晶構造	32
6. $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 型構造を持つ新化合物の合成と熱力学的安定関係	38
7. Bi-O-Cl 系化合物の合成と電子顕微鏡観察	42
8. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$ 系における長周期構造	46
9. Bi 系高温超電導体の変調構造	53
10. 高分解能粉末中性子回折による構造解析	59
11. 縮退磁性半導体における高密度磁気ポーラロンの結晶化	72
12. 残された問題と将来への展望	91
13. 研究成果	92

1. 研究概要及び構成

1.1 はじめに

本書では昭和58年4月から63年3月にかけて酸化ビスマス研究グループにて得られた成果を報告する。

酸化ビスマス Bi_2O_3 には4種の多形が存在し、そのうち高温で安定な δ 相は螢石型構造をとり、高いイオン導電率を有することが知られている。しかし、これは急冷によって室温にもちきたすことができない。そこで Y_2O_3 などの第2成分を添加することによって室温で実現させる。こうして得られる δ 相はジルコニヤ(ZrO_2)の場合との類似性から、“安定化”された δ 相とよばれる。しかし、実際には数百度以上の長時間の加熱に対して、これは不安定であり、熱サイクルを受けると崩壊してしまう。このためにガスセンサー素子あるいは固体電解質としての実用化には到っていない。

このような状況下で、本グループ研究の開始段階で設定された目的は、1) “安定化” δ 相の不安定化の理由、2) 真に安定化するための方法、を見出すことであった。実際には、1)に関連して WO_3 、 Y_2O_3 、 Ho_2O_3 などの添加が相平衡および熱膨張におよぼす影響、が調べられた(§2および3)。2)に対しては第3成分の添加による効果を調べた(§4)。

酸化ビスマスの関連化合物には、上記のイオン導電性の他に、実用的観点から興味深い性質を示すものがいくつかある。例えば、 Bi_2MoO_6 は酸化触媒として実用されているが、材料的見地からは不明な点が多々ある。我々はその多形の構造および熱力学的安定関係を解明した(§5)。

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ は γ 線および x 線用のシンチレータ素子として実用化が期待されている。これと同じ3元素に属する $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ は Bi_2O_3 多形のうちの γ 型と同じ構造をもつ。 γ 相は Bi_2O_3 系では準安定であり、報告例も少ない。我々は少量のFを添加することによって、本相が安定化されることを見出した(§6)。

本研究グループの期限近く(昭和63年1月)に

なって金属材料技術研究所において酸化ビスマス系高温超電導体が発見された。これはそれまでの稀土類系のものに較べて T_c が高い($\sim 105\text{K}$)ので注目を集めた。我々は主として電子顕微鏡を用いて調べ、本物質が変調構造を有することを明らかにし、さらに、高分解能格子像より構成原子の位置と占有率を求めることに成功した(§9)。

これらの研究の推進に際して、まず必要な情報は化合物の結晶構造である。我々はこの観点から、粉末試料に対する x 線あるいは中性子線回折データより平均的な結晶構造を求めるための方法を開発した。特にリートベルト解析用ソフトウェアは新超電導体の構造解析に威力を発揮した(§10)。一方、材料内の粒界などの微細組織の構造解析には高分解能電子顕微鏡が有用である(§5, 8)。これらの方法は目的に応じて使い分けられた。

1.2 各章の概要

(§2)： Bi_2O_3 - Y_2O_3 系と Bi_2O_3 - Ho_2O_3 系でこれまでに報告されている螢石型固溶体の熱的安定性について検討した。その結果、両系において螢石型固溶体は高温安定相であり、約 700°C を転移温度として、低温安定相は六方晶系に属する層状構造であることを明らかにした。

(§3)： Bi_2O_3 - WO_3 系でこれまでに報告されている螢石型構造を有する固溶体について、その構造と固溶領域を再検討した。その結果、この固溶体は相転移を示し、約 900°C 以下では正方晶系に属する構造となり、高温相は螢石型となることを明らかにした。

(§4)： δ 相の安定化に関して、従来の研究は多くの場合擬2元系について為されている。これに対して、本研究では Bi_2O_3 - TeO_2 擬2元系を基本系として、さらに SrO あるいは PbO を第3成分として添加し、安定化への効果を調べた。結晶構造および電気伝導度の測定の結果を踏まえて、長時間安定に保たれるような試料の合成条件を明らかにした。

(§ 5) : Bi_2MoO_6 における多形の安定関係に関して、温度および圧力の影響について調べ、
1) 低温安定相 $\gamma(\text{L})$ と高温安定相 $\gamma(\text{H})$ の間の可逆転移を初めて観察した。転移温度は 70°C と決定された。2) Bi_2MoO_6 の温度—圧力相平衡図を作成し、 $\gamma(\text{L})$ 相は $\gamma(\text{H})$ 相より低温高圧領域では安定であることを示した。さらに、構造が未知の $\gamma(\text{H})$ について高分解能電子顕微鏡格子像を撮影した。その結果、構造は面心立方晶格子を副格子とする超格子であり、BiとMoが秩序配列していることを明らかにした。

(§ 6) : 水熱合成法によって $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 型構造を持つ新ビスマス酸化物フッ化物の合成を行った。この化合物では酸素と置換した少量のフッ素が γ 相を安定化していること、その組成は $\text{Bi}_{26}\text{O}_{38}\text{F}_2$ であることを明らかにした。さらに、本化合物の熱的安定性についても調べた。

(§ 7) : ビスマス酸化物塩化物 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ を水熱条件下で合成した。 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ の合成については殆ど知られていなかったもので、とくに詳しく調べた。さらに、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ については高分解能電子顕微鏡像の観察により、構造を確認した。

(§ 8) : 高温から急冷し、さらに低温で再加熱した $85\%\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 15\%\text{PbF}_2$ において、構造・組織の変化を主として電子顕微鏡で調べた。急冷試料は正方晶 β 相より成り、帯状組織が発達している。また、不整合長周期構造が生じ、c軸方向への一次元変調によって指数付けできる衛星反射が励起されている。再加熱に際して、菱面体晶系の第二相が β 相より分離する。相分離に先立って析出が生じる。

(§ 9) : 1988年1月に発見された酸化ビスマス系超電導体結晶を主として高分解能電子顕微鏡を用いて調べ、1) 本結晶はその T_c にかかわらず変調構造を有すること、2) 変調構造はBi層におけるBi濃度の高い部分および低い部分があることによっていること、3) ペロブスカイト層内の格子面は著しく歪曲していること、4) $T_c \simeq 80\text{K}$ 級のものではCu—O面は2枚、 $T_c \simeq 105\text{K}$ 級では3枚入っていること、このために前者に較べて後者では

Bi/Cu、Bi/Caの値が小さいこと、を明らかにした。さらに、格子像の強度の計算機シミュレーションより、金属原子の位置および占有率を求めることに成功した。

(§ 10) : 冷中性子源を利用した高分解能TOF中性子回折装置HRPを製作した。この装置用に最適化したプロファイル関数を考案し、新たに作成したTOF中性子回折用リートベルト解析プログラムRIETANに組み込んだ。HRP-RIETANの組合せによりSi、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 BaBiO_3 、 $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ の構造を精密化し、満足すべき結果を得た。

(§ 11) : 磁性半導体では、金属—非金属転移を起こす伝導電子濃度付近で磁気ポーラロンが高密度に存在し得ることを、反強磁性半導体の場合を例にして明らかにした。この高密度磁気ポーラロン状態は、伝導電子濃度の増加に従い高密度バブル状態を経由して伝導電子密度が一様で局在スピンの強磁性状態へと転移する。陰イオン欠陥の存在する EuTe や $\text{Gd}_{3-x}\square_x\text{S}_4$ ($\square$: 格子欠陥)での実験結果とこの概念との関連性も調べた。

1.3 研究グループ構成員

酸化ビスマス (Bi_2O_3) 研究グループ (昭和58~62年度) の構成員および客員研究官は次の通りであった。

総合研究官

内田健治 (昭和58年4月~昭和61年6月)

堀内繁雄 (昭和61年7月~昭和63年3月)

主任研究官

堀内繁雄 (昭和58年4月~昭和61年6月)

菊地 武

小玉博志

梅原雅捷

畑野東一

渡辺昭輝

泉富士夫

客員研究官

水谷惟恭 (昭和58年4月~昭和63年3月)

森永正彦 (昭和58年6月~昭和61年3月)

小藤吉郎 (昭和61年4月~昭和63年3月)

内田健治 (昭和61年8月~昭和63年3月)

1.4 酸化ビスマス研究会

回	年 月 日	議 題	出 席 者
1	58. 5 .11	高分解能電顕による無機物質の解析	D.J. Smith (英国ケンブリッジ大主任研究員)
2	58.12. 8	無機化合物（主として ZrO_2 などの酸化物）の欠陥構造と散乱散乱	森永正彦（豊橋技術科学大学助教授） 大政正明（筑波大学助教授）
3	59. 3 .21	欧米における電子顕微鏡材料科学の現状と展望	M.A. O'Keefe（米 国カリフォルニア大 学主任研究員）
4	59.10.24	酸化ビスマス系酸素イオン導電体	岩原弘育（鳥取大学 教授）
5	60.11.21	固体電解質（ Bi_2O_3 , PbF_2 ）の結晶構造解析など	小藤吉郎（大阪大学 助教授） 森永正彦（豊橋技術 科学大学助教授） 水谷惟恭（東京工業 大学助教授）
6	61. 5 .21	混合原子価化合物の電気的性質について	P. Dordor（仏国ボ ルドー大学助教授）
7	61. 9 . 9	セラミックスの超微細構造の研究	温樹林（中国科学院 上海セラミック研究 所副所長）
8	61.12. 3	蛍石型固溶体の微細構造	小藤吉郎（大阪大学 助教授） 刘維（中国科学院物 理研究所主任研究 員）
9	62.12. 4	Bi_2O_3 系の変調構造	三井田陸郎（東北大 学助手）

1.5 執筆分担

- § 1 堀内繁雄
 § 2 渡辺昭輝
 § 3 渡辺昭輝
 § 4. 1 菊地 武
 4. 2 畑野東一
 § 5. 1 小玉博志
 5. 2 渡辺昭輝
 § 6 小玉博志
 § 7 小玉博志
 § 8 堀内繁雄
 § 9 松井良夫, 堀内繁雄
 § 10 泉富士夫
 § 11 梅原雅捷
 § 12 堀内繁雄

2. $\text{Bi}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_3$ ($x=0.215\sim0.235$) および $\text{Bi}_{2-2x}\text{Ho}_{2x}\text{O}_3$ ($x=0.205\sim0.245$) の相平衡と酸化物イオン伝導特性

2.1 序 論

Bi_2O_3 の多形のひとつである高温相は $730\sim825^\circ\text{C}$ の温度領域でのみ安定に存在し、 δ 相と命名され、その結晶構造は酸素欠陥萤石型であることから、良好な酸化物イオン伝導体であることが知られている。しかしながら、動作温度が高いことや、低温では他の多形に転移してしまうことから、 δ 相そのものを材料として実用化することは困難であった。そのため、 Bi_2O_3 に他の化合物を添加することによって、 δ 相を室温まで安定にもたす試みが行われ、いくつかの成功例が報告されている。とりわけ、希土類酸化物 (Y_2O_3 を含む) を固溶させることにより、広い固溶領域で δ 相が安定化されるということが確立されたかに見えた。すなわち、Datta と Meehan¹⁾ は Bi_2O_3 - Y_2O_3 系について相平衡の研究を行い Y_2O_3 の添加によって安定化された δ 相について記載するとともに、全領域にわたっての平衡状態図をも報告している。図2.1 には彼らが確定した状態図を示してある。これによると、安定化された δ 相の約 600°C での固溶領域は、ほぼ $10\sim35$ モル% Y_2O_3 であり、固溶体

の基本となる組成は $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ (すなわち、25 モル% Y_2O_3) である。その後、この Y_2O_3 によって安定化された δ 相の酸化物イオン伝導については多くの研究者によって測定され、かなり良好であることが確認された。さらに、その他の希土類酸化物 ($\text{Pr}_2\text{O}_3\sim\text{Er}_2\text{O}_3$) についても安定化とイオン伝導度が検討され、いずれも Y_2O_3 の場合と同様に良好な結果が報告されている。

しかしながら、著者らが Bi_2O_3 - Y_2O_3 系およびイットリウムとほぼ同一のイオン半径を有するホルミウムとの系、すなわち Bi_2O_3 - Ho_2O_3 系について Bi_2O_3 に富む側の相平衡を検討した結果、これまでに安定化 δ 相と認識されてきた相が実は高温安定相であり、低温域では六方晶 (菱面体晶) 系に属する安定相の存在することが明らかとなった。したがって、ここでは上記二つの二成分系についての相関係とその電気伝導度について記す。

2.2 実験方法

使用した試薬は Bi_2O_3 (岩城製薬株式会社製)、 Y_2O_3 、 Ho_2O_3 (共に信越化学株式会社製) で純度は 99.9% である。 $\text{Bi}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_3$ および $\text{Bi}_{2-2x}\text{Ho}_{2x}\text{O}_3$ の両系について、ともに $x=0.15\sim0.30$ の組成領域にわたって、試料が合成された。その手順は次のようである。化学量論的に秤量した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、自然乾燥した後、白金ルツボに移し、約 650°C で約一週間加熱し、室温に取り出し放冷した。固相反応が十分に進行したかどうかは粉末 X 線回折によって検討し、不十分な場合には再度同温度で同時間、熱処理を行った。いくつかの試料では、この課程を数回繰り返すことによって目的の反応生成物を得た。

さらに、 $800\sim850^\circ\text{C}$ で熱処理した試料を約 650°C で約一週間保持することにより、高温相を低温相

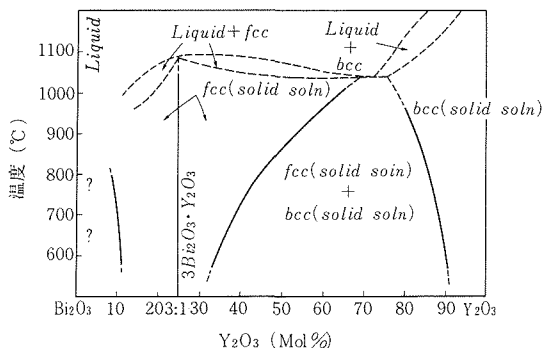


図2.1 文献(1)に基づく Bi_2O_3 - Y_2O_3 系の平衡状態図。

へ転移させることを試みた。

合成した粉末試料の熱的挙動を示差熱分析によって調べた。測定条件は昇降温速度が毎分 10°C 、標準試料は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ である。また、 $\text{Bi}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_3$ 系については焼結体の示差熱膨張を昇降温速度が毎分 10°C の条件で測定した。

固溶領域の測定は、粉末X線回折の結果を最小自乗法処理で求めた精密な格子定数に基づいて行った。

試料の電気伝導度は成型した焼結ペレットに銀ペーストを電極とした直流二端子法によって測定した。また、 $\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ （すなわち、 Y_2O_3 が22.5モル%）については酸化物イオン伝導特性を複素インピーダンス法によって検討した。測定は電極に白金ペーストを用いて室温から 750°C の温度領域で周波数範囲 $10^{-2}\sim 10^5\text{Hz}$ で行った。

2.3 結果と考察

650°C で合成した試料の粉末X線回折の結果は、 $\text{Bi}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_3$ と $\text{Bi}_{2-2x}\text{Ho}_{2x}\text{O}_3$ の両系において、共に Bi_2O_3 の含量が78モル%付近を中心として六方晶系に属する固溶体の存在することが判明した。それらの精密な格子定数の値を表2.1に掲げる。また、 $\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ の場合について粉末X線回折データを表2.2に示す。固溶領域はこれら精密な格子定数値を組成に対してプロットした図2.2と図2.3から明らかなように、 $\text{Bi}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_3$ では Y_2O_3 の含量が21.5～23.5モル%の領域であり、 $\text{Bi}_{2-2x}\text{Ho}_{2x}\text{O}_3$ では Ho_2O_3 の含量が20.5～24.5モル%であった。

粉末X線回折図形と格子定数の値から、上記の固溶体はビスマス酸化物とアルカリ土類酸化物とのあいだで見出された固溶体、 $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{(3-x)/2}$

表2.2 $\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ の粉末X線回折データ

h	k	l	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	I_{obs}
0	0	3	9.086	9.101	4
0	0	6	4.543	4.543	21
1	0	1	3.392	3.391	24
0	1	2	3.316	3.315	40
1	0	4	3.0559	3.0549	100
0	0	9	3.0286	3.0285	97
0	1	5	2.8965	2.8950	51
1	0	7	2.5692	2.5679	14
0	1	8	2.4134	2.4133	11
1	0	10	2.1313	2.1306	3
0	1	11	2.0064	2.0063	7
1	1	0	1.9740	1.9734	35
0	0	15	1.8172	1.8181	3
1	1	6	1.8104	1.8100	2
1	0	13	1.7874	1.7875	20
0	2	1	1.7062	1.7052	3
2	0	2	1.6962	1.6953	9
0	1	14	1.6919	1.6910	9
0	2	4	1.6581	1.6581	30
1	1	9	1.6537		
2	0	5	1.6312	1.6313	6
0	2	7	1.5653	1.5662	2
2	0	8	1.5280	1.5268	3
1	0	16	1.5248		
0	0	18	1.5143	1.5149	3
0	1	17	1.4517	1.4523	3
0	2	10	1.4482	1.4497	3
2	0	11	1.4071	1.4071	1
1	1	15	1.3369	1.3375	2
0	2	13	1.3249	1.3251	3
1	0	19	1.3229		
2	1	1	1.2908	1.2905	1
1	2	2	1.2865	1.2857	3
2	0	14	1.2846		
2	1	4	1.2696	1.2696	4
0	1	20	1.2660		
1	2	5	1.2574	1.2576	3

表2.1 $\text{Bi}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_3$ および $\text{Bi}_{2-2x}\text{Ho}_{2x}\text{O}_3$ 固溶体の格子定数

x	$\text{Bi}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_3$		$\text{Bi}_{2-2x}\text{Ho}_{2x}\text{O}_3$	
	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
0.215			3.9508	27.319
0.220	3.9485	27.280		
0.225	3.9479	27.257	3.9493	27.269
0.230	3.9464	27.243		
0.235			3.9470	27.254

($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)^{2,3)}と同形であることが認められた。これらアルカリ土類・ビスマス酸化物の固溶体については構造解析がなされており³⁾、その結果は図2.4に示すように層状を呈し、空白で示されている層間には位置を特定化できぬ酸素が存在する。この酸素が層間を容易に移動できるために、これらの固溶体は良好な酸化物イオン伝導体であることが知られている。

$\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ について示差熱分析と示差熱膨張

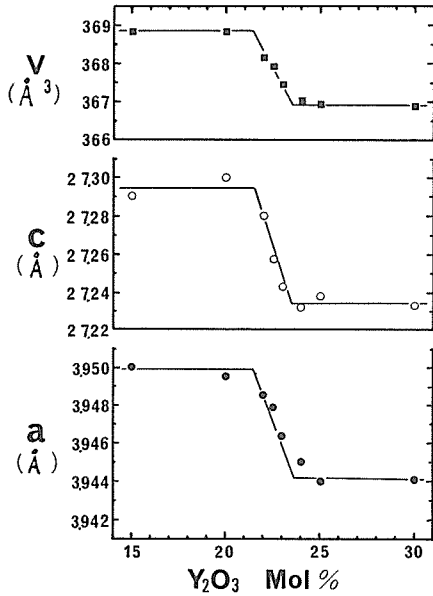


図2.2 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系で見出された六方晶系の固溶体の650°Cでの格子定数と単位胞体積の組成による変化。

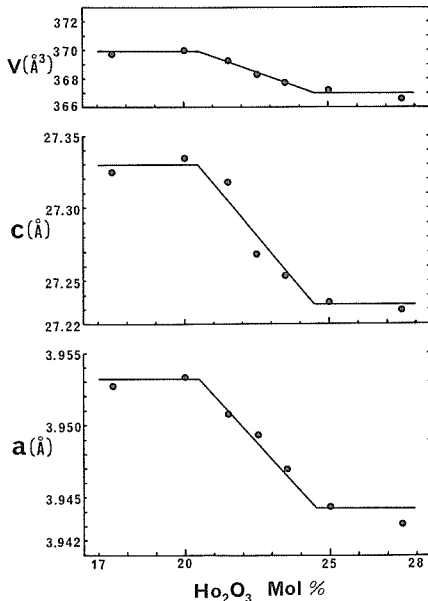


図2.3 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ 系で見出された六方晶系の固溶体の650°Cでの格子定数と単位胞体積の組成による変化。

測定の結果をそれぞれ図2.5と図2.6に示す。図2.5の示差熱分析の結果は昇温過程において720°Cに鋭い吸熱ピークが見られ固相転移の存在を明らかにしている。図には示していないが降温

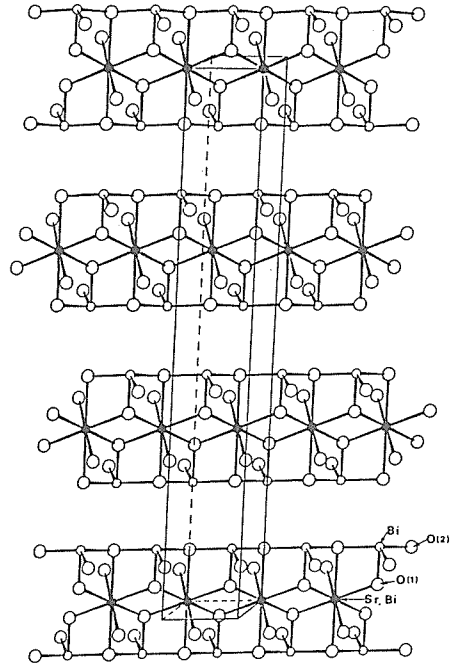


図2.4 (101) 面へ投影された $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1.5-x/2}$ ($x=0.235$)の結晶構造。

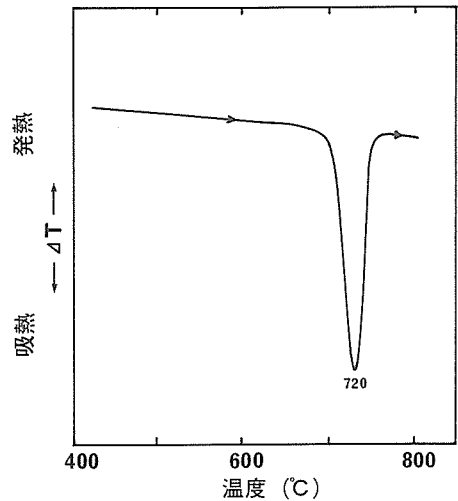


図2.5 六方晶系に属する $\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ の示差熱分析昇温過程曲線。昇温速度は毎分10°Cである。

過程ではなんらのピークも見出されず、この転移が非可逆であることを示唆している。 $\text{Bi}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_3$ ($x=0.215\sim0.235$)で組成による転移温度の大きな変化は認められず、ほぼ720°C近傍であった。この相転移は図2.6に示した熱膨張の挙動にも見出される。すなわち、上記720°Cの相転移が著しい

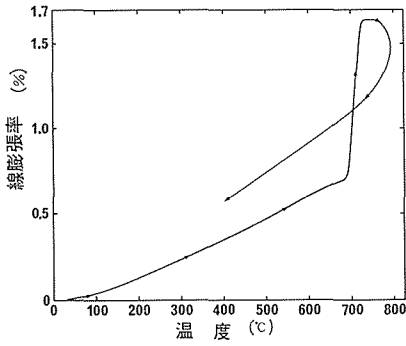


図2.6 六方晶系に属する $\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ の示差熱膨張曲線、昇降温速度は毎分 10°C である。

体積の膨張を伴うこと及び転移は非可逆的であることが判明した。これらの熱測定終了後の試料の色は、測定前の淡黄色から黄褐色へと変色しており構造も六方晶系から面心立方晶系（ δ 相と同形と考えられる）へと変化していた。以上の結果は低温安定相は層状構造を有する六方晶系であり、高温安定相は酸素欠陥螢石型面心立方晶であり、転移は非可逆的であることを示した。

しかしながら、予め 850°C で20時間熱処理された試料（結晶構造は面心立方である）を 650°C で160時間以上熱処理すると、低温安定相である六方晶系になることが確認された。このことは転移が可逆的であることを示している。すなわち、低温安定相の六方晶系から高温安定相の面心立方晶系への転移速度は非常に速やかであるが、逆の過程は非常に緩慢である。したがって、通常の熱分析の冷却過程でこの転移は出現しないことになる。

上述の結果は $\text{Bi}_{2-2x}\text{Ho}_{2x}\text{O}_3$ ($x=0.205\sim0.245$)においても確認された。ただし、転移温度は組成により $715\sim735^\circ\text{C}$ の範囲で変化した。

$\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ の電気伝導度の温度による変化を低温相と高温相のそれぞれについて図2.7に示す。図中の白角はWang等⁴⁾による交流法での測定結果であるが本研究の結果と良く一致する。低温相のほうが高温相よりも一桁伝導度の良くないことが認められる。このことは高温相が等方性の結晶構造であるのに対して低温相が異方性の構造であることによるものと考えられる。

以上述べてきた研究結果から次のように結論できる。DattaとMeehan¹⁾によって報告された Bi_2O_3 - Y_2O_3 系の状態図は正しいとは云えない。したがって、再検討されるべきである。実際、かれら

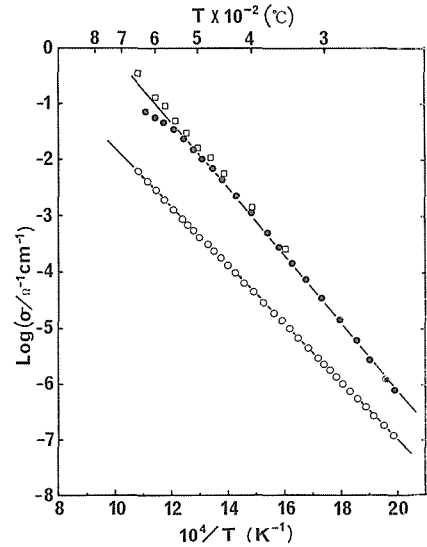


図2.7 $\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ の電気伝導度の温度による変化。測定は空気中で行われた。白丸は六方晶系、黒丸は立方晶系についての測定値であり、白角は文献(4)に基づくデータである。

の状態図には本研究で見出した低温安定相は記載されておらず、また推定値とはいえ彼らの与えた固相線及び液相線の温度は余りにも低すぎる。

インピーダンスの測定は $\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ に関して低温相については昇温過程で、高温相については降温過程で行った。図2.8には 683°C での低温相のインピーダンス・プロットと、 702°C および 754°C

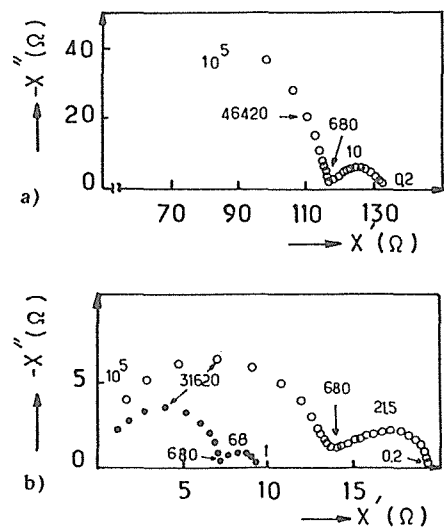


図2.8 $\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ の複素インピーダンス測定。(a) 683°C での六方晶系の周波数分散、(b)白丸は 702°C における、黒丸は 754°C での周波数分散である。

での高温相のプロットをそれぞれ(a)と(b)に示す。左側の大きな半円はバルク（粒内）のイオン伝導に由来し、右側の歪んだ半円は粒界による効果を表している。これまでの報告⁵⁻⁷⁾によれば、バルクの電気的特性を記述する等価回路は抵抗 R_b と容量 C_b の並列回路である。 R_b は図2.8から直接読み取ることができ、 C_b に関してはBauerle⁵⁾の関係式、 $C_b = 1/R_b \omega_p$ （ここで ω_p は半円の頂点の周波数である）から見積ることができる。その結果、低温相の683°Cでの値は $R_b = 117\Omega$ 、 $C_b = 5\text{nF}$ であり、高温相の702°Cでの値は $R_b = 13\Omega$ 、 $C_b = 384\text{nF}$ である。すなわち、六方晶系の低温相から面心立方晶系の高温相へ転移するとイオン伝導度は約十倍増加し、容量も著しく増加していることが認められる。

図2.9には、このようなインピーダンスの測定から求められたバルクのイオン伝導度を温度の逆数に対してプロットした。図2.7の結果とほぼ同一であり、低温相の活性化エネルギーは1.02eVであり、高温相では467°C ($13.5 \times 10^{-4}\text{K}^{-1}$)に見られる屈曲点を境に高温側では0.976eVであり、低温側では1.22eVである。高温相に関しての、このような屈曲点の存在と活性化エネルギーの値とは既往の報告^{8,9)}と良く一致している。また、図2.9の結果から得られる相転移温度は702°Cであるが、この値は示差熱分析から求めた温度よりも低い。このことは熱膨張の場合と同様に、電気伝導の変化も真の相転移の前兆として観測されることを意味している。

次に、一連のインピーダンス・プロットから粒界におけるイオン伝導度を477~754°Cの範囲で調べた。粒界による複素インピーダンスのパターンは図2.8及び図2.10に示すように、高温相と低温相の両相において、低周波数領域では円形であるが高周波側では直線となる傾向が認められた。一般に、このような直線となる傾向は電極と電解質の界面で観察されるR-Warburgインピーダンス^{10,11)}によるものと考えられているが、本研究の場合はこの原因として粒界での酸素の拡散過程と試料の空隙率の高さのためと考えられる。図2.11には粒界でのイオン伝導度を温度の逆数に対してプロットしたものを示す。この結果から低温相と高温相の両相で伝導度はほぼ等しく、また活性化エネルギーも等しいことが認められる。すなわち、

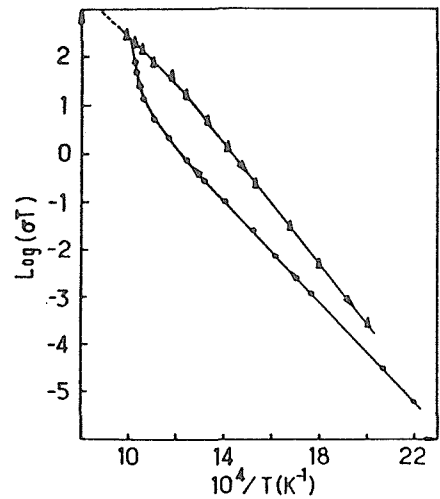


図2.9 複素インピーダンス測定の結果から得られた $\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ の粒内の電気伝導の温度依存性。黒丸は六方晶系の、黒三角は立方晶系の測定値である。

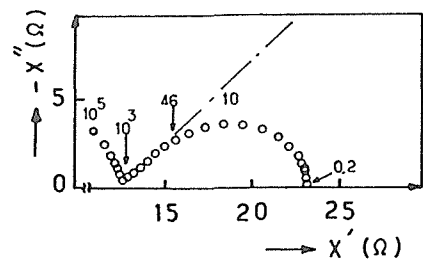


図2.10 682°Cでの立方晶系 $\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ の粒界における周波数分散。40~1000Hzの領域で直線状の挙動が観察される。

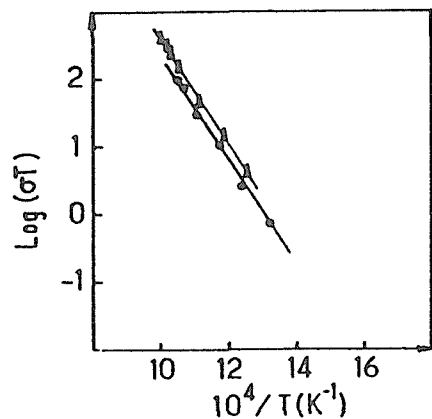


図2.11 $\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ の粒界における電気伝導度の温度依存性。黒丸は六方晶系の、黒三角は立方晶系についての測定値である。

粒界を表す電氣的な等価回路は相転移によって影響されないということを意味している。粒界の抵抗と容量は通常、粒の大きさに依存する¹²⁾ことを考慮すれば、 $\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ の相転移において粒内の変化に比べて粒界の変化は非常に小さいことが結論される。

参 考 文 献

- 1) R.K. Datta and J.P. Meehan, Z. Anorg. Allg. Chem. **383**, 328 (1971).
- 2) J.C. Boivin and D.J. Thomas, Solid State Ionics **3/4**, 457 (1981); **5**, 523 (1981).
- 3) P. Conflant, J.C. Boivin and D.J. Thomas, J. Solid State Chem. **35**, 192 (1980).
- 4) C. Wang, X. Xu and B. Li, Solid State Ionics **13** 135 (1984).
- 5) J.E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids **30**, 2657 (1969).
- 6) J.E. MacDonald, J. Chem. Phys. **31**, 3977 (1974).
- 7) T. Van Dijk and A.J. Burggraaf, Phys. Status Solide (a) **63**, 299 (1981).
- 8) T. Takahashi, H. Iwahara and T. Arao, J. Appl. Electrochem. **5**, 187 (1975).
- 9) M.J. Verkerk, G.M.H. Van de Velde and A.J. Burggraaf, J. Phys. Chem. Solids **43**, 1129 (1982).
- 10) H.A. Harwig and A.G. Gerards, J. Solid State Chem. **26**, 265 (1978).
- 11) M.J. Verkerk and A.J. Burggraaf, J. electrochem. Soc. **130**, 78 (1982).
- 12) M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis and A.J. Burggraaf, Solid State Ionics **6**, 159 (1982).

3. $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ とその固溶体の結晶構造

3.1 序 論

Bi_2O_3 - WO_3 系の相平衡の検討は幾人かの研究者によって為された。その結果、 Bi_2O_3 に富む領域に Bi_2O_3 の高温安定相と同形であると考えられる酸素欠陥の蛍石型構造をもつ相が見出された。それらの結果を組成、格子定数、固溶域の順に表3.1に示す。また、 Bi_2O_3 の高温安定相が良好な酸化物イオン伝導体であることから、表3.1に掲げられた化合物においても高橋と岩原⁶⁾によって酸化物イオン伝導が確認された。

しかしながら、本二成分系の最新の平衡状態図⁸⁾に基づいて、著者が相平衡を再検討したところ表3.1に掲げられた化合物のなかで、 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ の組成のものは単相として存在せず、さらに残りの相も立方晶系に属していないことが判明した。したがって、本研究ではこの相の真の対称性と結晶構造ならびに固溶領域について検討した。

3.2 実験方法

使用した試薬は純度が99.9%の Bi_2O_3 （岩城製薬株式会社製）と WO_3 （新日本金属化学株式会社製）の粉末である。 $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ の粉末試料は次の手順で合成した。化学量論比で秤量した試薬をメノウ乳鉢中でエチルアルコールと共に湿式混合し、自然乾燥させた後、白金ルツボに移し電気炉中に静置し、 800°C で20時間加熱した。また、固溶

領域を検討するために WO_3 の含量が18～29モル%の粉末試料も同様の手順で合成した後、これらの試料をさらに 700°C で24時間の熱処理後、室温へ急冷した。

ほぼ $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ の組成をもつ単結晶の育成は、上記の合成粉末を白金ルツボに充填し、 1050°C で4時間溶融した後、毎時 4°C の冷却速度で徐冷することにより行った。得られた単結晶は茶褐色を帯びた透明なブロックであり、へき開性は観察されなかった。

育成した単結晶のプリセッション写真から結晶の対称性を検討し、さらに概略の格子定数を求めた。精密な格子定数の測定と固溶領域の決定は、粉末X線回折法を用いた。

3.3 結果と考察

偏光顕微鏡による育成された単結晶の観察結果は、この結晶が立方晶ではないことを示した。さらに、粉砕された単結晶の粉末X線回折図形は $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ の場合と一致しており、このことから育成された単結晶の組成は出発の組成と同等であることが認められる。

一連のプリセッション写真は $4/m$ の対称性を示すことから、この結晶の真の対称性は正方晶であることが判明した。その概略の格子定数は a 軸が 12.50Å であり、 c 軸が 11.21Å であった。観測される反射は

表3.1 Bi_2O_3 - WO_3 系で見出された酸素欠陥蛍石型構造をもつ相について既往の報告の総括。

文 献	組成 WO_3 含量(mol%)	化学式	格子 定数(Å)	固溶域 WO_3 含量(mol%)
Sillén and Lundborg (1)	$\begin{cases} 25.3 \\ 28.6 \end{cases}$		$\begin{cases} 5.573 \\ 5.536 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0 \end{cases}$
Gattow and Schröder (2)	33.33	$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$	5.589	0
Smolyaninov and Belyaev (3)	25.0	$3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$	—	Not determined
Gal'perin <i>et al.</i> (4)	33.33	$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$	5.591	16.7—33.33
Speranskaya (5)	25.0	$3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$	—	16.0—33.4
Takahashi and Iwahara (6,7)	25.0	$3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$	5.604	22—27
Hoda and Chang (8)	22.22	$7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$	5.61	20.3—23.6

$$hkl : h+k+l=2n, \quad hk0 : h=2n \text{ \& \& } k=2n,$$

$$hhl : l=2n, \quad 00l : l=4n$$

であるので、この結果から空間群は一義的に $I4_1/a$ となる。また、これらの反射強度から結晶構造は一边が約 $5.6\text{\AA}$ の擬面心立方晶の副格子で構成されることが判明した。図3.1に、正方晶の格子(a , c)と擬面心立方晶副格子(a')との軸関係を示す。すなわち、 $a \simeq \sqrt{5}a'$ 及び $c \simeq 2a'$ となり、正方晶の単位格子体積は擬立方晶副格子のそのの十倍である。

図3.2には $\text{Bi}_{2-2x}\text{W}_x\text{O}_3$ の組成 x による正方晶

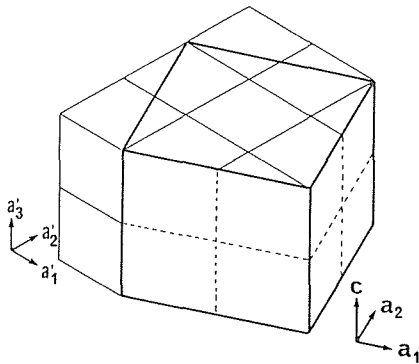


図3.1 正方晶系格子と副格子との軸関係。太線は正方晶系の単位胞を、細い線は擬立方晶系の副格子を表している。

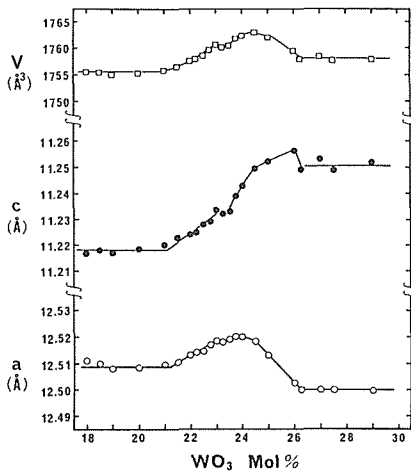


図3.2 $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ 型の正方晶系の構造を有する固溶体の 700°C における格子定数と単位胞体積の組成による変化。

格子の格子定数と単位格子体積の変化を示す。この結果から 700°C における固溶領域は $x=0.213 \sim 0.263$ すなわち WO_3 の含量が21.3モル%から26.3モル%の領域である。図3.2の結果はVegardの法則から外れているが、このような変化は欠陥を伴う置換型固溶体の場合に見出されることが知られている。したがって、正方晶系に属する本固溶体は酸素が欠陥した螢石型関連の副格子を有しているものと考えられ、この点に関しては本固溶体が良好な酸化物イオン伝導体であることから支持される。

最小自乗方によって求められた精密な格子定数の値は $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ の場合、 $a=12.5143\text{\AA}$, $c=11.2248\text{\AA}$ であり、 $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ の場合、 $a=12.5132\text{\AA}$, $c=11.2525\text{\AA}$ である。表3.2には 7Bi_2

表3.2 $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ 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	0	1	8.356	8.373	1	0.06
2	0	0	6.257	6.266	1	0.08
2	1	1	5.009	5.013	1	0.04
2	0	2	4.178	4.180	1	0.00
1	0	3	3.585	3.587	3	0.01
3	1	2	3.2342	3.2342	100	100.00
2	1	3	3.1105	3.1093	1	0.01
0	0	4	2.8062	2.8062	26	12.91
4	2	0	2.7983	2.7986	26	25.80
3	2	3	2.5446	2.5445	1	0.01
5	1	2	2.2486	2.2483	1	0.02
4	4	0	2.2122	2.2087	1	0.01
4	0	4	2.0890	2.0826	1	0.01
2	1	5	2.0836			
4	2	4	1.9815	1.9802	23	33.85
6	2	0	1.9787			
3	2	5	1.8850	1.8846	<1	0.01
4	1	5	1.8049	1.8040	1	0.01
3	1	6	1.6913	1.6917	10	15.04
5	5	2	1.6878	1.6879	19	15.01
7	1	2				
6	2	4	1.6171	1.6172	7	11.46
1	0	7	1.5905	1.5904	<1	0.00
7	3	2	1.5770	1.5768	<1	0.01
2	1	7	1.5415	1.5413	<1	0.01
8	2	0	1.5176	1.5169	1	0.01
6	1	5	1.5168			
6	4	4	1.4760	1.4742	<1	0.01
3	2	7	1.4557	1.4556	<1	0.01

7	3	4	1.4180	1.4179	<1	0.00
4	1	7	1.4178			
0	0	8	1.4031	1.4031	<1	2.70
8	4	0	1.3991	1.3991	2	5.37
5	2	7	1.3198	1.3202	<1	0.00
7	1	6	1.2857	1.2858	4	6.45
5	5	6				6.45
9	3	2	1.2841	1.2839	4	6.44
7	4	5	1.2767	1.2769	<1	0.00
6	1	7	1.2648	1.2652	<1	0.00
4	2	8	1.2543	1.2540	2	5.17
8	4	4	1.2521	1.2517	4	5.16
10	0	0	1.2514			2.58
8	6	0				2.58
2	1	9	1.2173	1.2174	<1	0.00
3	2	9	1.1737	1.1740	<1	0.00
6	2	8	1.1445	1.1443	1	4.91
10	0	4	1.1429	1.1429	4	4.90
8	6	4				4.90
3	1	10	1.0799	1.0800	1	3.83
9	3	6	1.0781	1.0780	2	3.82
9	7	2	1.0772	1.0772	3	3.82
11	3	2				3.82

$\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ についての粉末X線回折データを示す。この結果から明らかなように、擬面心立方副格子による回折強度に比較すると、超格子である正方晶格子による回折強度は非常に弱いことが認められる。このために、これまでの研究者が本固溶体について面心立方晶であると誤って同定したことが理解される。

Speranskaya⁵⁾は $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ の密度が 8.64 g cm^{-3} であると報告している。また本固溶体の化学式、 $\text{Bi}_{2-2x}\text{W}_x\text{O}_3$ は酸素欠陥螢石型の化学式、 $(\text{Bi}, \text{W})\text{O}_{2-x}$ に書き換えることができる。したがって、格子定数と密度から正方晶単位格子に含まれる $(\text{Bi}, \text{W})\text{O}_{2-x}$ の式量数を計算すると40である。この値は図3.1に示された副格子との軸関係からも導かれる、すなわち螢石型の副格子には AX_2 の式量が四個含まれており、さらに正方晶格子は十個の副格子から構成されているので、総計で四十個の AX_2 を含むことになる。これらの事実を $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ の場合に適応してみると酸素欠陥螢石型の化学式は $(\text{Bi}_{0.375}\text{W}_{0.125})\text{O}_{1.6875}$ となるから正方晶系に属する単位格子中には、35個のビスマスと5個のタングステンと67.5個の酸素が存在し、螢石型の AX_2 に対して酸素が約15.6%欠けているこ

とになる。

以上の結果に基づいて本固溶体の理想的な結晶構造を推定することができる。便宜上、本固溶体の代表として $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ の組成について吟味する。正方晶格子が擬面心立方晶副格子の超格子であることを考慮すれば、原子は秩序配列しているはずである。したがって、空間群 $I4_1/a$ から、個々の原子座標は表3.3のようになる。金属原子についてのみその配列を描いてみると図3.3のようになる。ここで問題になるのは、イオン半径と価数が著しく異なるビスマスとタングステンが4bの等価位置を統計的に占めることが可能かどうかということである。この点に関しては単結晶による構造解析によって解決されるはずである。

Speranskaya⁵⁾によれば、 $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ は約

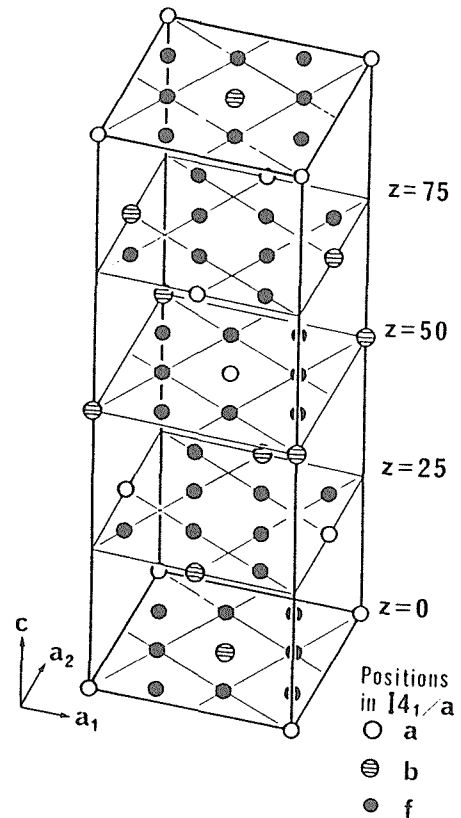


図3.3 $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ 型の正方晶系単位胞の透視図。酸素原子はすべて省略されており、見やすくするためにc軸の長さは引き延ばされている。個々の金属原子は空間群 $I4_1/a$ の等価点4a, 4bさらに16fを占める。細い線は擬面心立方副格子を意味する。

表3.3 空間群 $I4_1/a$ に基づいた $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ の理想的な原子座標^a

Atom		x	y	z
W	$4a$	0	0	0
		0	0.5	0.25
		0.5	0.5	0.5
		0.5	0	0.75
M^b	$4b$	0	0	0.5
		0	0.5	0.75
		0.5	0.5	0
		0.5	0	0.25
Bi(1)	$16f$	0.3	0.1	0
Bi(2)	$16f$	0.2	0.4	0
O(1) ^c	$16f$	0.15	0.05	0.125
O(2)	$16f$	0.05	0.35	0.125
O(3)	$16f$	0.25	0.25	0.125
O(4)	$16f$	0.45	0.15	0.125
O(5)	$16f$	0.65	0.05	0.125

a 化学式は酸素欠陥蛍石型 $\text{Bi}_{0.875}\text{W}_{0.125}\text{O}_{1.6875}$ で、 $z = 40$ となる。

b $M = 0.25\text{W} + 0.75\text{Bi}$.

c 酸素の占有率はすべて84.4%である。

900°Cで可逆的に固相の相転移をすると記載しており、一方、HodaとChang⁸⁾によれば、 $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ を基本とする面心立方の固溶体は固相領域においては転移を示さず、900°C近傍で分解溶融すると報告している。著者による示差熱分析の結果

では、本固溶体はSperanskaya⁵⁾が報告しているように約900°Cに転移点が存在する。この温度では試料の溶融状態は全く認められなかった。それゆえに、900°C付近におけるこの転移は金属原子の秩序—無秩序に起因するものであると考えられる。すなわち、図3.3に示した金属原子の秩序配列した低温相の構造が900°Cに達すると、それらが無秩序配列した状態、換言すれば真の面心立方晶の構造に転移するものと推測される。

参 考 文 献

- 1) L.G. Sillén and K. Lundborg, Ark. Kemi, Mineral. Geol. A17 (21), 1 (1943).
- 2) G. Gattow and H. Schröder, Z. Anorg. Allg. Chem. 318, 176 (1962).
- 3) N.P. Smolyaninov and I.N. Belyaev, Russ. J. Inorg. Chem. 7, 1345 (1962).
- 4) E.L. Gal'perin, L. Ya. Erman, I.K. Kolchin, M. A. Belova and K.S. Chernyshev, Russ. J. Inorg. Chem. 11, 1137 (1966).
- 5) E.I. Speranskaya, Inorg. Mater. (USSR) 6, 127 (1970).
- 6) T. Takahashi and H. Iwahara, J. Appl. Electrochem. 3, 65 (1973).
- 7) T. Takahashi and H. Iwahara, Mater. Res. Bull. 13, 1447 (1978).
- 8) S.N. Hoda and L.L.Y. Chang, J. Amer. Ceram. Soc. 57, 323 (1974).

4. TeO_2 を第2成分とする擬3成分系化合物

4.1 相平衡及び物質探索

従来、 Bi_2O_3 に他の酸化物成分を添加することにより、酸素の超イオン導電体である高温型 Bi_2O_3 相 ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) を安定化させる研究が数多く行われてきた¹⁻⁹⁾。しかしながら、従来の安定化の研究では多成分系の添加物は使用されておらず、また相平衡論的検討は必ずしも充分にはなされていなかった。我々は Bi_2O_3 を1成分とし、これに TeO_2 を第2成分として加えた系に含まれる化合物について、その相平衡関係を検討すると共に、酸素の超イオン導電性を示す化合物の探索を行った。

4.1.1 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ 擬2成分系に含まれる化合物

(1) 序 論

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ 系の状態図¹⁰⁾は図4.1に示すごとく、いまだ不完全なものしかなく、この系に含まれる化合物も明らかではない。本2成分系内の化

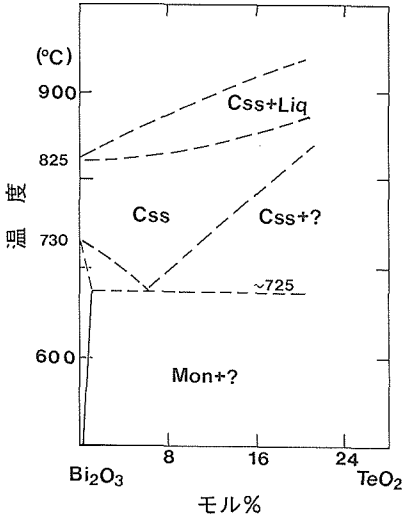


図4.1 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ 系の相平衡図¹⁰⁾
Css: 高温型 Bi_2O_3 固溶体相, Mon: $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相

合物では、大気圧下においては Te^{4+} イオンのほか Te^{6+} イオンが混在している可能性があるので、本系は擬2成分系と考えるべきである。本系に含まれる化合物については2, 3の報告¹¹⁻¹³⁾があり、

表4.1 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ 系化合物の既知データ

Demina and Dolgikh ¹³⁾			Frit et al. ^{11,12)}		結晶系等 (文献13)
固相名	生成温度 (°C)	TeO_2 (モル%)	生成温度 (°C)	TeO_2 (モル%)	
I	800	4—15	750	<9.5	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 型固溶体
II	800	16—34	750	12.3—33.3	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 型固溶体
III	650	28.5		なし	斜方晶系
IV	650	40	750	38.46	正方晶系
V	650	50—65	750	50—66.6	斜方晶系
VI	650	66.6		なし	正方晶系
VII	650	80	450	80	単斜晶系

表4.1に示すような約7種の化合物が記載されているが、互いに矛盾した結論が導かれている。これは後で述べるように、酸素分圧が考慮されていないことに原因がある。本研究では大気圧下で実験を行うことにより、むしろ一定の酸素分圧にすると共に、 Te^{6+} の存在を明確にすることを目的とした。また、この条件下で $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 固溶体の TeO_2

成分に対する固溶範囲を明らかにすると共に、相平衡図の概略を得ることを目的とした。

一部の試料については京都大学原子炉実験所の酒井宏博士に依頼してメスバウアー効果の測定を行い、 Te イオンの価数を検討した。

(2) 実験方法

高純度試薬の Bi_2O_3 (99.9%) と TeO_2 (99.9%)

を種々の割合に混合し、これを白金ルツボ中で500~700°Cで仮焼したものを出発物質とした。この際、 TeO_2 成分の揮発に注意し、実験前後の試料重量の測定を行った。仮焼後の粉末は白金ルツボ中にて目的とする温度において大気中にて、24時間反応させた。実験後はルツボを室温に取り出すことにより急冷した。試料はすべて粉末X線法により検討し、固相間に平衡が成立していることを確認した。一部の試料については示差熱分析及び熱重量測定を行った。超格子を持つ物質の結晶系の検討には500kVの電子顕微鏡を用いてその回折像を撮影した。

^{125}Te のメスバウアー効果の測定は、 Cu^{125}I を γ 線源とし、線源と吸収体試料を共に16Kに冷却し、通常の透過法で行った。得られたデータを最小二乗法で解析し、異性体シフト(δ)、四極子分裂(2ε)、および線幅(2Γ)を求めた。結果は、 $\beta\text{-TeO}_2$ 、 $\beta\text{-TeO}_3$ 、 Ca_3TeO_6 などの測定例を参照して¹⁴⁻¹⁶⁾、その原子価を推定した。後に述べるように、本測定によれば本系には明らかに Te^{6+} の存在する場合があります。本2成分系が擬2成分系であることが明瞭であるが、以下の記述においては Te の価数が不明の場合には、便宜上“ TeO_2 ”成分として取り扱った。

(3) 実験結果及び考察

イ) 高温型 Bi_2O_3 固溶体相($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相)

$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ は730°Cで高温型相である $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相へ転移する。この相は面心立方格子からなり、ホタル石型の結晶構造であるが、その格子中に含まれる陰イオン(酸素原子)はホタル石に比べて1/4の割合だけ欠けたものとなっている^{17,18)}。本実験の結果によれば、この相は TeO_2 成分に対して830°C付近で約40モル%の広い固溶域を持つことが明らかとなった。液相線は TeO_2 成分の増加と共に上昇し、 TeO_2 が約30モル%付近において最高値(950°C)を示し、 TeO_2 が40モル%では約930°Cとなる。このような場合には、最高熔融温度の組成において一致熔融していることが考えられるが、実験からは確証が得られなかった。格子定数は TeO_2 成分の増加と共に増加するが、Vegardの法則には従わずに、正に偏る傾向がみられる(図4.2)。これは格子定数変化が Bi と Te のイオン半径比のみの問題ではなく、 TeO_2 成分の増加とともに酸素欠陥が減少することに関係しているためと思

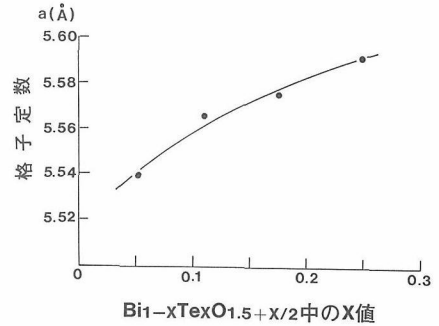


図4.2 高温型 Bi_2O_3 固溶体相の TeO_2 成分に対する格子定数 a の変化

われる。 TeO_2 成分が5モル%よりも多い領域では、本相は準安定相として室温に取り出すことが容易であるが、低温側(700°C~800°C)で24時間保持すると分解し、後述の $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ 相を析出する。また、 TeO_2 が5モル%よりも少ない組成のものは $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相が検出される。これは急冷中にホタル石型構造が歪むことによって生じたものと思われる。

ロ) $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ 相

本相は $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TeO}_2$ の組成物を約820°C以下に保持すると容易に生成する。粉末X線回折図形からは、明らかにホタル石型の超周期構造に関連

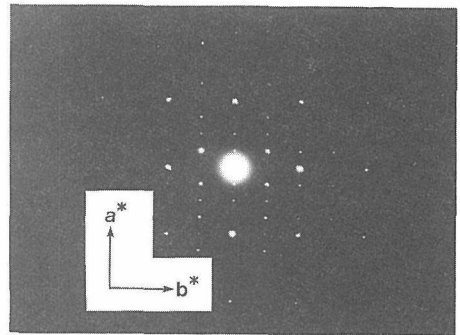


図4.3 $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ 相の電子線回折像
明るい回折点はホタル石型の格子点に対応する

した反射が観察される。電子線回折像のなかには、図4.3に示すようにホタル石の単位格子の4倍及び2倍の超周期がみられるものがある。

ホタル石の a 軸の長さを a_F とすれば、本超周期格子はおよそ、 $a = 4a_F$ 、 $b = 2a_F$ 、 $c = a_F$ の斜方

表4.2 Bi₆Te₂O₁₅相の粉末X線データ (CuK α)

d _{obs} (Å)	I/I ₀	d _{calc} (Å)	hkl
5.67	2	5.684	400
5.23	1	5.252	101
5.15	2	5.166	120
4.80	2	4.807	220
4.33	5	4.346	320
3.78	3	3.789	600
3.67	5	3.672	411
3.38	3	3.385	321
3.14	100	3.150	421
2.909	3	2.908	521
2.841	60	2.842	800
2.783	5	2.783	701
2.699	30	2.699	002
2.653	25	2.652	040
2.633	2	2.634	140
2.626	2	2.626	202
2.614	3	2.616	012
2.438	1	2.438	402
2.404	1	2.404	440
2.391	2	2.392	122
2.367	1	2.368	141
2.293	3	2.293	322
2.281	1	2.281	920
2.146	3	2.146	032
1.956	30	1.957	802
1.939	30	1.939	840
1.926	6	1.926	11,2,0
1.921	6	1.921	931
1.892	25	1.892	042
1.694	40	1.694	12,2,1
1.642	2	1.641	361
1.632	30	1.632	423
1.612	25	1.611	461
1.574	23	1.575	842

斜方晶系: $a = 22.74 \pm 0.02$ Å $b = 10.609 \pm 0.004$ Å $c = 5.398 \pm 0.004$ Å

晶系の格子として指数づけが可能である。表4.2にその粉末X線回折データを示す。しかしながら、これらのデータから空間群を特定することはできなかった。

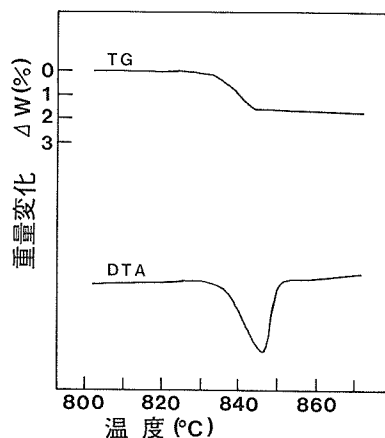
この相は約840°Cで高温型Bi₂O₃固溶体相に転移し、さらに約930°Cで融解する。また、この高温相を700°Cに24時間保つと、本相に戻る。しかしながら、メスバウアースペクトルの測定では、一

本のアイソマーシフトの値 (-0.97mm/s) を示し、本相中のTeの原子価がすべて6価であることが推定される。従って、化学式はBi₆Te₂O₁₅であることが予想される。熱天秤及び示差熱分析の同時測定(2°C/分)によれば、転移の際に図4.4に示したように明確な重量減少(1.65wt%)が認められ、さらに、転移後にも緩やかに0.2wt%程度の減少が起きている。これは3Bi₂O₃・2TeO₂の組成を持つ δ -Bi₂O₃型固溶体への変化に伴う重量減少(1.83wt%)と誤差の範囲内で一致する。

従って、Te⁶⁺からTe⁴⁺への還元反応を伴っているものと結論された。

ハ) 2Bi₂O₃・3TeO₂相

この相は斜方晶系で $a = 16.45$, $b = 5.52$, $c = 11.6$ Å の格子定数を有し、Frit¹¹⁾らによって記載されたBi₂O₃・TeO₂相と同一の粉末X線図形を与える。我々の実験では、Bi₂O₃・TeO₂組成の試料を750°Cで24時間保持した場合にはBi₆Te₂O₁₅相と2

図4.4 Bi₆Te₂O₁₅相の熱天秤及び示差熱分析結果

Bi₂O₃・3TeO₂相が共存した。この相は850°C付近で分解熔融し、高温型ピスマス酸化物固溶体相を析出する。またこの相を640°Cで48時間保つと前述のBi₆Te₂O₁₅相と後述のBi₂O₃・2TeO₂相へ分解する。

ニ) Bi₂O₃・2TeO₂相

この相についてはDeminaら¹³⁾が正方晶系の化合物を記載しているが、本研究で発見された相はこれとは異なった粉末X線図形を与える(表4.3)。結晶系は不明である。この相は720°C付近で

表4.3 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TeO}_2$ 相の粉末X線データ (CuK α)

d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
8.19	3	2.103	6
5.79	2	2.090	4
4.77	4	2.058	2
4.71	6	2.006	20
4.65	4	1.937	10
4.11	7	1.914	5
3.37	8	1.907	8
3.26	3	1.886	15
3.21	7	1.855	4
3.16	95	1.797	1
3.14	100	1.787	1
3.10	11	1.774	3
2.894	50	1.728	10
2.831	1	1.713	8
2.772	30	1.698	6
2.730	2	1.670	8
2.653	8	1.667	12
2.560	20	1.656	1
2.488	1	1.647	1
2.455	2	1.596	2
2.392	3	1.589	8
2.285	3	1.579	6
2.201	<1	1.573	6
2.146	4	1.555	<1
2.127	4		

分解熔融し、 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TeO}_2$ 相を析出する

ホ) 相平衡図の概略

固相の平衡関係、並びに示差熱分析法のデータに基づいて作成した相平衡図を図4.5に示す。熱天秤のデータ並びにメスバウアー効果の測定結果からは、本系の少なくとも一部の化合物には Te^{6+} が混入することが明らかとなった。したがって本系が擬3成分系であることは明らかであり、また相平衡図も正確なものではない。特に、低温側では TeO_3 成分がかなり含まれてくるものと思われる。本実験が大気中で行ったのに対して、Fritら¹¹⁾の研究においては金パイプ内に試料を封入して実験しており、この点 Te^{6+} の濃度を減少させること

は可能であろうが、むしろ酸素分圧が実験ごとに異なることとなり、実験結果は普遍なものとはならない。この意味で本実験結果と一致しないのは当然である。しかしながら、本実験結果においても各化合物の $\text{Bi}:\text{Te}$ の比率は示されるものの、一般的には酸素量が確定されないので $\text{Bi}_5\text{Te}_2\text{O}_{15}$ 相のほかは、化学式を特定することはできなかった。

4.1.2 Bi_2O_3 — SrO — TeO_2 擬3成分系に含まれる化合物

(1) 序 論

本系が擬3成分系である理由は前節で述べたことと同じ理由による。本3成分系に含まれる化合物については今まで報告されたものはない。 Bi_2O_3 — SrO 系には、既に菱面体晶系で、層状構造を有する固溶体 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1.5-x/2}$ ($x=0.11\sim 0.27$) が知られている¹⁹⁻²¹⁾。この物質は酸素の超イオン電導体である。一方、 Bi_2O_3 — TeO_2 系では前節に示したように、ホタル石型の固溶体が広範囲にわたって存在している。従って、本3成分系内にも酸素の超イオン電導体の存在が期待されるところである。

(2) 実験方法

高純度(3N)の Bi_2O_3 、 SrCO_3 及び TeO_2 粉末を用い、種々の組成物(約60種)を調製した。組成物を仮焼後、熔融開始温度よりもやや低い温度($600^\circ\sim 850^\circ\text{C}$)で24時間保持した。生成物は粉末X線法で解析した。未知化合物に起因する回折線を示す試料については、これと組成が僅かに異なる試料を幾つか作成し焼成することにより、単一相のみの粉末X線パターンを示す試料を得た。一部の試料については前節と同様にメスバウアースペクトルを測定した。

(3) 結果及び考察

図4.6に本実験により発見した固溶体1種と定比化合物2種の化学組成を Bi_2O_3 — SrO — TeO_2 系のダイアグラム上に示す。

イ) 六方晶固溶体相

本固溶体の化学組成は、実験結果によれば、およそ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_{2x/7}\text{Te}_{5x/7}\text{O}_{1.5+1.5x/7}$ ($x=0.06\sim 0.42$) である。3角図上ではSr原子とTe原子の比率が約2:5の割合の線分上に広がっている。本固溶体の安定な温度範囲は約 $800^\circ\sim 880^\circ\text{C}$ であり、それ以下では未確認相へと相分離を起こす。また高温側ではホタル石型固溶体と液相に分解熔融する。粉

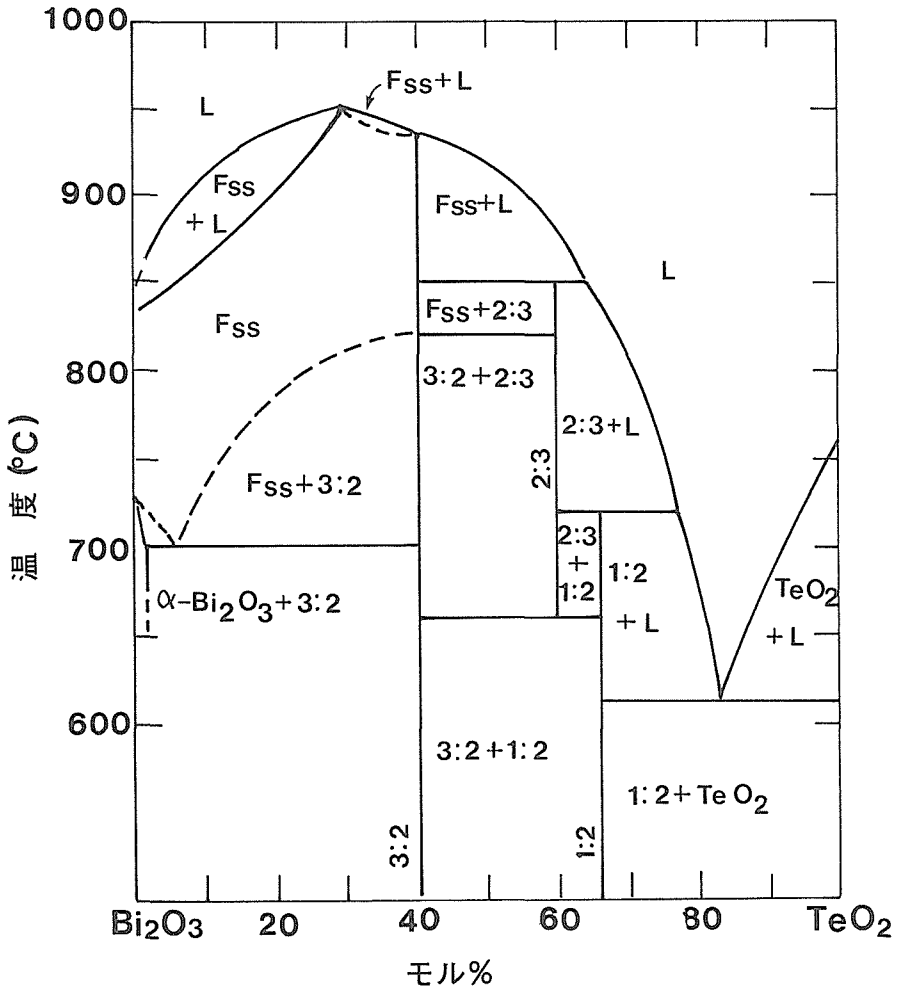


図4.5 Bi_2O_3 — TeO_2 擬2成分系の相平衡図

Fssは高温型 Bi_2O_3 固溶体相, 数字の比率 $x : y$ は組成比 $x\text{Bi}_2\text{O}_3 : y\text{TeO}_2$ の固相を表している. ただし $3 : 2$ 相は $3\text{Bi}_2\text{O}_3 : 2\text{TeO}_3$

末X線の回折図形は菱面体晶であるLaOFと類似していて, 回折線はすべて6方晶系 $a = 3.941 \sim 3.995 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 18.96 \sim 18.67 \pm 0.01 \text{ \AA}$ の範囲内で指数付けが可能である. 本固溶体は六方晶系で計算したLaOFの格子定数と似た値を持つ. 表4.4に2種の異なった化学組成の固溶体について, その粉末X線データを示した. 表4.4から明らかなように, いずれも (00ℓ) 面からの回折線を除いて, $-h + k + \ell = 3n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) の関係が成立している. また, x の

値が小さい領域では, この関係を満たさない 00ℓ 面の強度が著しく小さくなる傾向がみられる. これらから, 本固溶体は菱面体格子を基本としており, LaOF型構造²²⁾と類似したものと思われる. 図4.7に菱面体晶LaOFの結晶構造を示した. この構造はホタル石の単位格子を体対角線の方向に2個連ね, 第一の格子の原点と面心を結んだ三つの線分が菱面体格子の a 軸となっている. 六方晶系に変換した場合の c 軸はホタル石格子の体対角線の2倍となる.

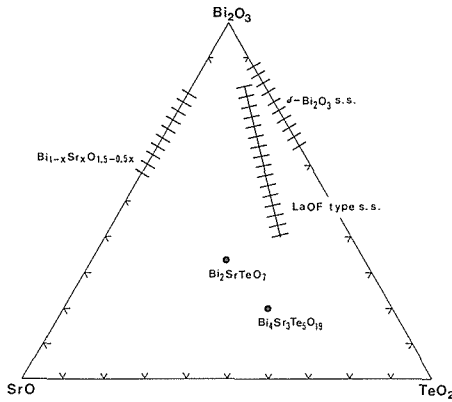


図4.6 Bi₂O₃-SrO-TeO₂系新化合物の化学組成

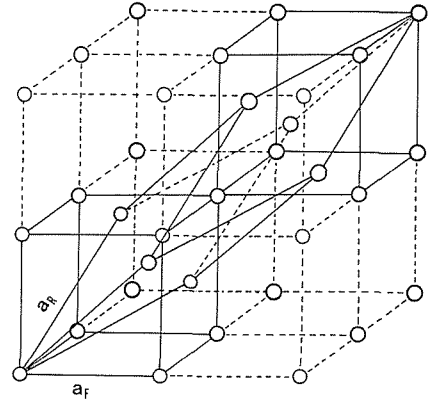


図4.7 LaOFの結晶構造

a_R は菱面体格子の a 軸, a_F はフタル石格子の a 軸

表4.4 六方晶固溶体 ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_{2x/7}\text{Te}_{5x/7}\text{O}_{1.5+1.5x/7}$) の粉末X線回折データ

(x = 0.20)		(x = 0.34)		hkl
d_{obs} (Å)	I_{obs}	d_{obs} (Å)	I_{obs}	
9.5	<1	9.38	1	002*
4.73	1	4.68	3	004*
3.21	100	3.23	100	012
3.16	31	3.13	30	006
2.770	43	2.777	72	104
1.973	13	1.988	24	110
1.946	14	1.938	36	018
—	—	1.875	2	0,0,10*
1.682	9	1.696	12	202
1.672	17	1.680	23	116
1.657	7	1.648	14	1,0,10
1.607	6	1.619	6	024
1.576	7	1.563	4	0,0,12
1.386	2	1.390	4	208

*印は $-h + k + \ell = 3n$ の条件に合わない反射

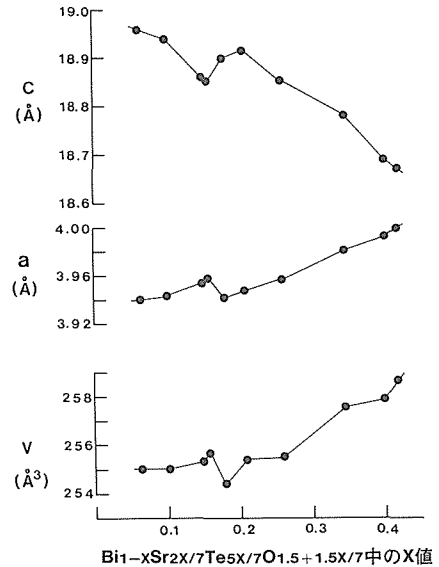


図4.8 六方晶固溶体相の組成に対する格子定数, 格子体積の変化

図4.8には本固溶体の化学組成と格子定数及び格子体積の関係を示した。固溶体の化学式 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_{2x/7}\text{Te}_{5x/7}\text{O}_{1.5+1.5x/7}$ 中の x の値が増加するにつれて, a 軸の長さは増加し, c 軸の長さは減少する傾向が示されている。また, 単位格子の体積は増加する傾向にある。 x の値が0.17付近に大きな異常値を示しているが, これは実験誤差ではない。このような異常は一般に化学組成の変化に伴って酸素の欠損量が変化するような固溶体にしばしばみられるものである²³⁾。メスバウアースペクトルのデータはTeが殆ど Te^{4+} の状態で存在している

ことを示しているが, 数%程度の Te^{6+} の存在は否定はできない。

ロ) $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Te}_5\text{O}_{19}$ 相

本化合物は $850^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲で安定であり, それ以下では未確認の相へ相分離する。また高温側では分解熔融するようであるが析出相は未確認である。本定比相は表4.5に示す粉末X線パターンを有し, 菱面体晶系 $a = 4.056 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 27.58 \pm 0.01 \text{ \AA}$ にて指数付けが可能である。本定比相は層状構造を有する固溶体相 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x$

表4.5 Bi₄Sr₃Te₅O₁₉相の粉末X線回折データ

d _{obs} (Å)	I _{obs}	hkl	d _{obs} (Å)	I _{obs}	hkl
4.59	17	006	2.042	3	0,1,11
3.48	9	101	2.026	12	110
3.40	11	012	1.839	1	0,0,15
3.13	100	104	1.717	5	0,1,14
3.06	80	009	1.702	3	024
2.962	20	015	1.691	10	119
2.621	2	107	1.673	2	205
2.459	5	018	1.533	3	0,0,18
2.169	2	1,0,10	1.473	1	0,1,17

O_{1.5-x/2}¹⁹⁾と同一の結晶構造を持つものと考えられる。しかし、これら二つの相の間には固溶関係は認められない(図4.6)。

Conflantら¹⁹⁾が解析した固溶体相Bi_{0.765}Sr_{0.235}O_{1.383}の結晶構造を図4.9に示す。本構造は空間群R $\bar{3}m$ に属する。金属原子の占める位置は2種あ

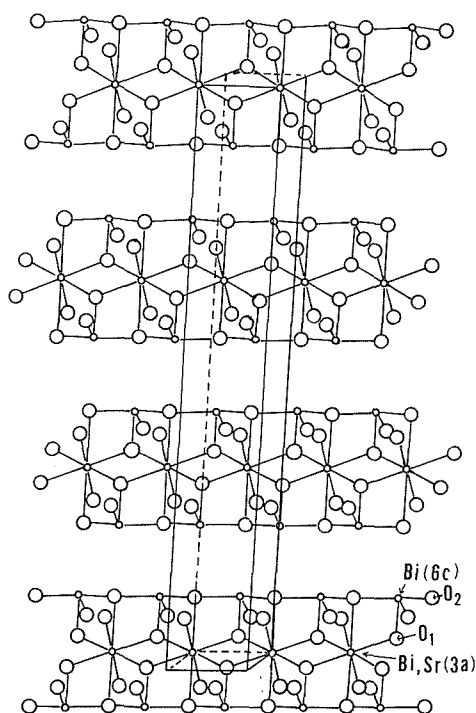


図4.9 Bi_{0.765}Sr_{0.235}O_{1.383}の結晶構造の(101)面への投影図(六方晶系表示)

り、六方晶系に変換した場合で考えると、3aの位置にSr原子とBi原子が入り、6cの位置にはBi原子が専ら入っているものとされている。酸素の位置は2種(6c)が確認されているが、この他に、僅かの過剰の酸素が層間に存在し、これがイオン伝導に寄与しているものとされている²⁰⁾。

メスバウアースペクトルの測定によれば、TeイオンはすべてTe⁴⁺として存在していることが推定されたので、本相の化学式Bi₄Sr₃Te₅O₁₉は正しいものと考えている。

ハ) Bi₂SrTeO₇相

本相は900°C以下で安定に生成される。それ以上の温度では分解熔融するが、析出する相は不明である。本相の粉末X線パターンにはホタル石型の面心立方格子に相当する強い回折線が存在するが、この他、その超格子に由来する多数の回折線が含まれる。これらはすべて、ホタル石格子のa軸の2倍の長さをa軸とする立方格子a=10.896±0.001Åで指数付けができる。また、メスバウアースペクトルからはすべてTe⁶⁺の状態であることが推定される。従って化学式はBi₂SrTeO₇となる。表4.6に本相の粉末X線データを示す。

以上の結果から明らかなように、Bi₂O₃—TeO₂系の実験結果から期待された高温型Bi₂O₃固溶体

表4.6 立方晶Bi₂SrTeO₇の粉末X線回折データ

d _{obs} (Å)	I _{obs}	hkl	d _{obs} (Å)	I _{obs}	hkl
4.88	8	210	1.791	3	610
4.45	3	211	1.768	3	531,611
3.63	1	221,300	1.702	1	443,540,621
3.14	100	222	1.681	3	541
3.02	4	320	1.643	32	622
2.913	1	321	1.624	6	254,630
2.723	43	400	1.607	4	631
2.641	2	322,410	1.573	11	444
2.568	2	330,411	1.557	2	632,700
2.436	2	420	1.497	3	641,720
2.378	8	421	1.483	2	552,633,721
2.324	4	332	1.444	1	544,722
2.137	6	431,510	1.395	3	643,650
2.025	3	432,520	1.385	1	651,732
1.989	1	521	1.362	3	800
1.926	42	440			

$$a = 10.869 \pm 0.001 \text{ \AA}$$

相の広がりがあるが本3成分系内では認められなかった。その代わりに、ホタル石型構造に関連した二種の結晶構造の物質が存在した。

4.1.3 Bi_2O_3 — PbO — TeO_2 擬3成分系に含まれる化合物

(1) 序 論

Bi_2O_3 — PbO — TeO_2 擬3成分系に含まれる化合物については今まで報告されたものはない。 Bi_2O_3 — PbO 系には、 γ — Bi_2O_3 相と同一構造とされている $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ が報告されている¹⁰⁾。すでに前2節で述べたように、本系においても酸素の超イオン導電性物質の存在が期待される。

(2) 実験方法

高純度(3N)の Bi_2O_3 、 PbO 及び TeO_2 粉末を用い、種々の組成物(約80種)を大気中にて熔融開始温度よりもやや低い温度範囲(550°~800°C)で24時間保持した。以下の手順は前節までと同様である。

(3) 実験結果及び考察

イ) 高温型 Bi_2O_3 相

図4.10は本研究で合成した新化合物の化学組成を Bi_2O_3 — PbO — TeO_2 系の三角ダイアグラム上

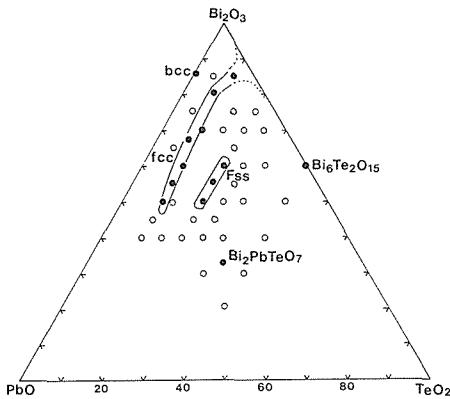


図4.10 Bi_2O_3 — PbO — TeO_2 系における新化合物の化学組成

に示したものである。 TeO_2 成分の少ない領域においては、3成分系の高温型 Bi_2O_3 相がかなり広い組成範囲で固溶している。 Bi_2O_3 成分の少ない領域では、固溶体中の TeO_2 の割合が10モル%程度に固定される。 Bi_2O_3 成分が85モル%の試料では750°Cで合成されるが、 PbO 成分の増加とともに熔

融温度が下がってくるので、 Bi_2O_3 が50モル%の試料では700°Cで合成した。本固溶体も低温では不安定相であり、約600°C以下では相分離して $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ 相と後述の $\text{Bi}_{8-2x}\text{Pb}_x\text{TeO}_{14-2x}$ 相の組み合わせとなる。格子定数の値は Pb 、 Te 成分が多いほど減少する傾向がみられる。

ロ) $\text{Bi}_{8-2x}\text{Pb}_x\text{TeO}_{14-2x}$ ($x=1.0\sim 1.5$) 相

本固溶体は700°Cで生成した。この相の粉末X線パターンは、一見してホタル石構造の超周期構造であることが推定される。ホタル石構造におけるa軸はやや長さの異なる3つの軸に分離して、斜方晶系のようにみえるが、これだけでは説明できない多数の回折線がみられる。 $\text{Bi}_6\text{PbTeO}_{12}$ ($x=1.0$)の粉末試料について電子線回折を行ったところ、ホタル石構造における $[100]$ 、及び $[0\bar{3}1]$ 方向に相当する強い反射を示す図4.11のような写真を得た。これらのデータと粉末X線回折データの双方について矛盾のない結晶系及び空間群をコンピュータを用いて計算し推定したところ、本固溶体は斜方晶系であり、その格子定数はホタル石の格子定数を a_F とすれば、 $a\sim 4a_F$ 、 $b\sim 2a_F$ 及び $c\sim 2a_F$ の関係があり、可能な反射は

$$\begin{aligned} hkl : h+k, h+l, k+l, 0k\ell : k+\ell=4n; \\ k; \ell, h0\ell : h+\ell=4n; h, \ell \\ hk0 : h+k=4n; h, k, h00 : h=4n, 0k0 : k=4n, 00\ell : \ell=4n \end{aligned}$$

(ただし、コンマで区切られた h 、 k 、 ℓ 等はすべて偶数であることを表している)の場合に限られていることから空間群が F_{ddd} であることが判明した。さらに $hkl : h, k, \ell$ の場合は $h+k+\ell=4n$ の場合に限られている。表4.7に粉末X線データ並びに指数 hkl 及び格子定数を示す。

ハ) $\text{Bi}_2\text{PbTeO}_7$ 相

本相は690°Cで生成した。この相は立方晶系であり、前節で述べた $\text{Bi}_2\text{SrTeO}_7$ 相と同一の粉末X線パターンを示す。従って、この2つの相は同一の結晶構造をもつものと思われる。格子定数は $a=10.94\pm 0.01\text{Å}$ であり $\text{Bi}_2\text{SrTeO}_7$ 相のそれよりもやや小さい。本系の化合物中に含まれる Te^{125} のメスバウアースペクトルは、いずれも検出不可能であり Te の価数を検討することはできなかった。

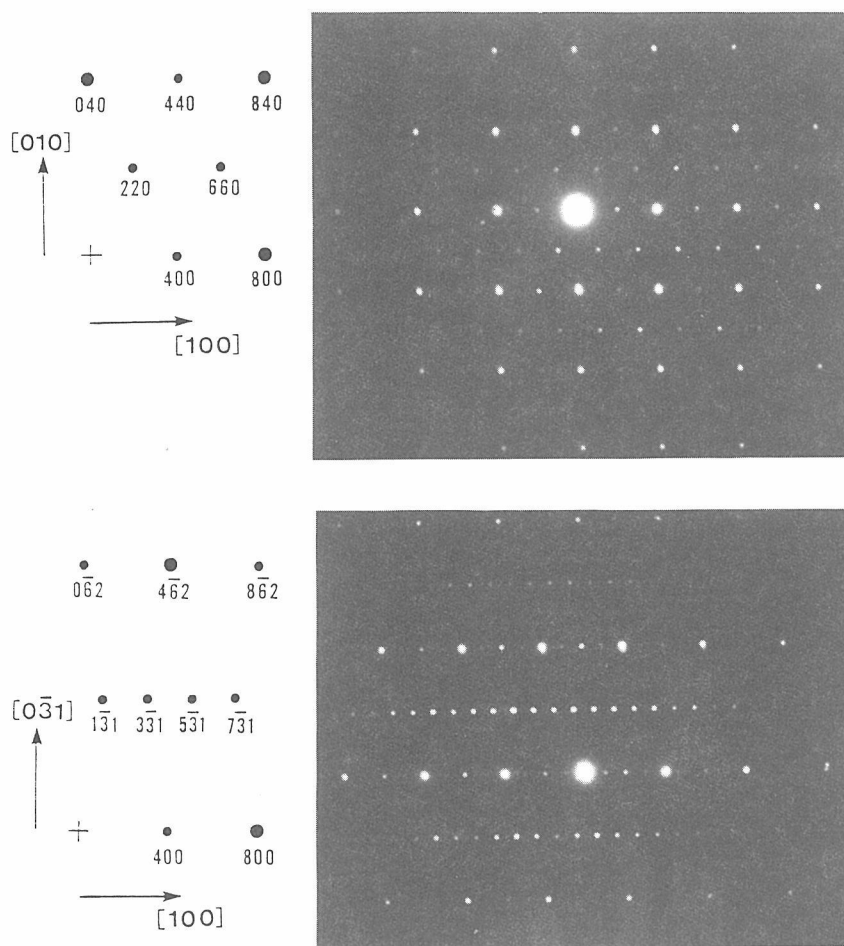


図4.11 $\text{Bi}_6\text{PbTeO}_{12}$ の電子線回折像
 明るい回折点はホタル石に対応する回折点である。

4.2 電気伝導度の測定

4.2.1 Bi_2O_3 — SrO — TeO_2 系化合物の電気伝導度

(1) はじめに

Bi_2O_3 — Y_2O_3 系結体試料の電気伝導度は岩原等によって以下の様に報告されている^{3,24)}。400°Cから900°C付近の温度範囲で試料の電気伝導度は 10^{-4}scm^{-1} から 2scm^{-1} まで変化しており、同一の温度では Bi_2O_3 の含有量の多い試料ほど高い電気伝導度を示す傾向がある。一方筆者等が作製した Bi_2O_3 — Y_2O_3 系結体試料の室温における電気伝導度は 10^{-9}scm^{-1} 以下であり、高抵抗のため通常の装置によって正確な値を求めることはできなかった。 Bi_2O_3 — SrO — TeO_2 系の焼結体試料に関しても

Bi_2O_3 — Y_2O_3 系結体試料と同程度の電気伝導度が予測され、高抵抗領域における精度の高い測定が必要となる。そこで Bi_2O_3 — SrO — TeO_2 系試料の電気伝導度を測定するために、 $10^{10}\Omega$ 以上の入力インピーダンスを有する測定装置を作製した。

Bi_2O_3 を含む試料は酸素イオンが電荷担体となり得るので、電流が通過する電極において酸素イオンの過不足を生じ得る。酸素イオン濃度の偏りは電極近傍に電気二重層を発生させるため、電流電極と電圧電極を共有する二端子法による電気伝導度測定は不測の誤差を含む事になる。従って本試料の電気伝導度測定は電流電極と電圧電極を分離した四端子法によって行う事とした。また直流による電気伝導度測定を長時間行くと電気二重層が成長する可能性があり、その場合は四端子法に

表4.7 Bi₈PbTeO₁₂の粉末X線データ (CuK α)

$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I_{obs}	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	hk ℓ
7.32	2	7.319	111
4.83	1	4.829	220
3.49	1	3.485	113
3.37	1	3.372	131
3.17	100	3.172	422
3.07	2	3.073	602
2.919	1	2.918	711
2.799	11	2.804	004
2.765	16	2.756	800
2.684	9	2.686	040
2.440	1	2.440	333
2.421	<1	2.424	224
		2.416	440
2.316	1	2.314	731
2.184	1	2.185	115
2.054	<1	2.058	624
		2.051	10,0,2
2.041	1	2.040	10,2,0
2.023	1	2.023	642
1.965	11	1.965	804
1.939	10	1.940	044
1.928	7	1.924	840
1.894	1	1.894	135
1.840	<1	1.840	335
1.802	1	1.801	715
1.743	1	1.743	11,1,3
1.681	7	1.681	426
1.660	9	1.660	12,2,2
1.630	7	1.630	462
1.586	6	1.586	844
1.549	1	1.549	317
1.517	1	1.517	171
1.402	1	1.402	008
1.378	1	1.378	16,0,0

斜方晶系 $a = 22.04 \pm 0.04 \text{\AA}$, $b = 10.75 \pm 0.02 \text{\AA}$
 $c = 11.21 \pm 0.02 \text{\AA}$

よっても誤差を除き得ないため、測定用電源には低周波交流を用い電流—電圧特性から電気伝導度を算出した。

(2) 測定装置及び測定方法

測定に用いた試料の形状は図4.12に示した様に高さ、幅共に約3mm、長さ15mmの矩形である。長さ方向の両端面にAuペーストを塗布し電流電極とした(a, b)。また直径0.1mmのAu線を試料の

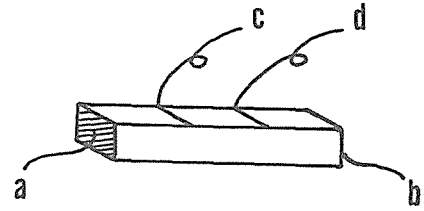


図4.12 試料の形状

上面に約5mmの間隔で平行に二本置き、Auペーストで試料と接着して電圧電極とした(c, d)。電極を取り付けた試料をアルミナ製のパイプにAu線で固定し電気炉内に挿入して測定を行った。

試料に流れる電流I及び試料上の二点間の電位差Vを測定するための高入力インピーダンス回路の概略を図4.13に示した。図中ic₁~ic₃は入力部にF.E.T.を用いた高インピーダンス増幅素子であり、オフセット電流は100pA以下である。従ってこの増幅素子をボルテッジフロアーとして使用すれば、1V以下の入力電圧に対する回路の入力インピーダンスは10¹⁰ Ω 以上となり、目的の回路が構成され得る。図中Rは電流測定用の抵抗であり、この抵抗によって電流信号は電圧信号に変換されさらにic₃によってインピーダンス変換され低インピーダンス信号として出力される(I out)。c点の電位V_c及びd点の電位V_dはそれぞれic₁及びic₂によってインピーダンス変換され、V_dを反転した後V_cと加算し低インピーダンスの電位差信号として出力される(E out)。二つの電位信号を一つの電位差信号に変換する事によって、電流出力と電圧出力が接地電位を共有する事が可能となり測定誤差の原因となる雑音の混入を減少させ得る。

回路は外部からの電界を遮蔽するため金属板に取り付け電気炉の近傍に置き、試料との距離を出来る限り短くした。電気炉と回路は共に金属製の電界遮蔽箱内に設置し、外部からの電界による雑音が測定に影響しない様にした。また電気炉用の電源は二重に安定化した直流を使用し、電源から雑音が混入する事を極力避ける様にして測定を行った。

(3) 測定結果

測定装置の性能を試すために、(Bi₂O₃)_{0.8}(Y₂O₃)_{0.20}焼結体(以後BY82と略記する)について電気伝導度の測定を行った。図4.14に結果を示した。

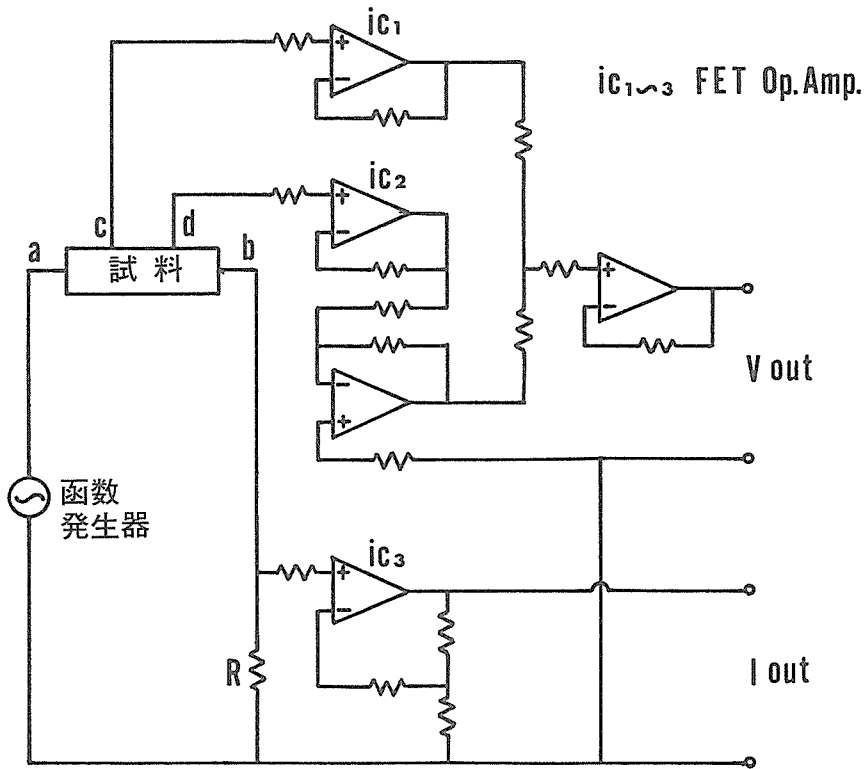
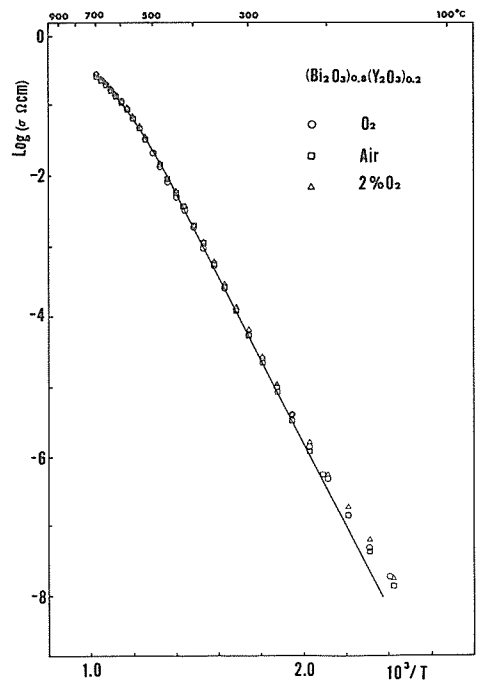


図4.13 測定回路

酸素雰囲気中で測定した結果も、2%の酸素を含むアルゴン中で測定した結果も大気中の測定結果と大差がなく既報の結果と一致している²⁵⁾。この事から測定装置の信頼性は確保されたものと見なし得る。

図4.15に本実験で電気伝導度を測定した試料の組成を示した。図中▲で示した位置が試料の組成点であり、その下に Bi_2O_3 と SrO と TeO_2 の組成比を記載した（以後文中における試料名の表示は表4.8に示した略号を用いる）。これらの試料は組成比 TeO_2/SrO が2.00~2.67の範囲にありLaOF型構造かもしくはLaOF型構造に類似した構造を有すると考えられる。 Bi_2O_3 含有量の多い三種の試料の大気中における電気伝導度—温度特性を図4.16に示した。同一温度における電気伝導度は Bi_2O_3 — Y_2O_3 系試料の場合と同様に Bi_2O_3 の含有量の多い試料程高い値を示している。またこれらの電気伝導度—温度特性曲線には $320^\circ\text{C}\sim 360^\circ\text{C}$ に屈曲点がある。屈曲点の低温側における特性曲線の傾き (al) と高温側における傾き (ah) を表4.9に示した。この三種の試料に関する限り、低温側の

図4.14 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.2}$ の電気伝導度—温度特性

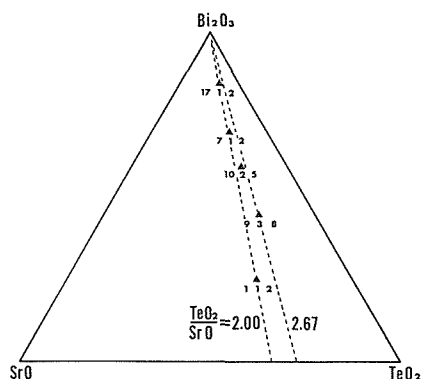
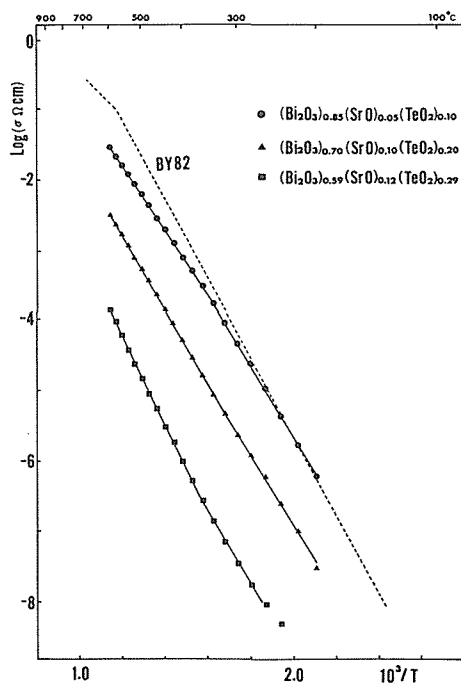
図4.15 Bi_2O_3 — SrO — TeO_2 系試料の組成

表4.8 試料の略号および組成

略 号	組 成 (分 率)		
	Bi_2O_3	SrO	TeO_2
BST1712	0.85	0.05	0.10
BST712	0.70	0.10	0.20
BST1025	0.59	0.12	0.29
BST938	0.45	0.15	0.40
BST112	0.25	0.25	0.50

図4.16 Bi_2O_3 — SrO — TeO_2 系試料の電気伝導度—温度特性

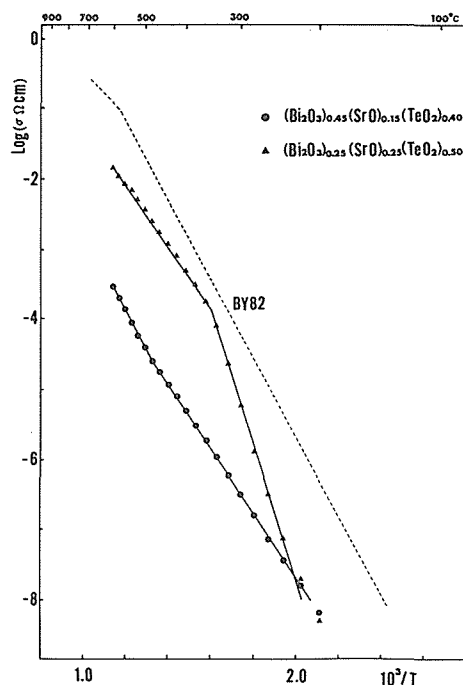
傾きalが大差ないのに対し、高温側における特性曲線の傾きahは Bi_2O_3 の含有量の多い試料程緩や

表4.9 電気伝導度の温度特性 (単位 deg^{-1})

略 号	低温側傾き al	高温側傾き ah
BST1712	-5.01×10^3	-4.62×10^3
BST712	-5.03×10^3	-5.21×10^3
BST1025	-4.99×10^3	-6.23×10^3
BST938	-4.56×10^3	-5.89×10^3
BST112	-8.80×10^3	-4.34×10^3

かになっている。この事は高温側における電荷担体の易動度が Bi_2O_3 の増加に伴って大きくなる事を示している。

Bi_2O_3 の含有量の少ない二つの試料についての大気中における測定結果を図4.17に示した。これ等二つの電気伝導度—温度特性においても 480°C と 350°C 付近に屈曲点がある。BST112はalとahに大きな差があり、 Bi_2O_3 含有量が最も少ないのに

図4.17 Bi_2O_3 — SrO — TeO_2 系試料の電気伝導度—温度特性

高温側で電気伝導度が高い。この事はBST112が先の三試料と構造を異にしている事を想像させる。そしてBST938においてもこの傾向が出始めている。従って高温においてLaOF型構造が安定な組

成範囲はおおよそBST1712からBST1025までであると推定される。その範囲内において、試料の高温側の電気伝導度の示す傾向は定性的に理解され得る。

4.2.2 Bi_2O_3 — PbO — TeO_2 系化合物の電気伝導度

(1) はじめに

Bi_2O_3 — SrO — TeO_2 系試料と同様に SrO を PbO に置き変えた Bi_2O_3 — PbO — TeO_2 系試料についても電気伝導度の測定を行った。 Bi_2O_3 — Y_2O_3 系試料では雰囲気酸素分圧は電気伝導度にほとんど影響を与えなかった。そこで Bi_2O_3 — PbO — TeO_2 系試料の電気伝導度測定においては電気伝導度に及ぼす酸素分圧の影響についても調査した。

(2) 測定方法及び試料

測定装置及び測定方法は Bi_2O_3 — SrO — TeO_2 系試料の場合と同一である。測定に用いた試料の組

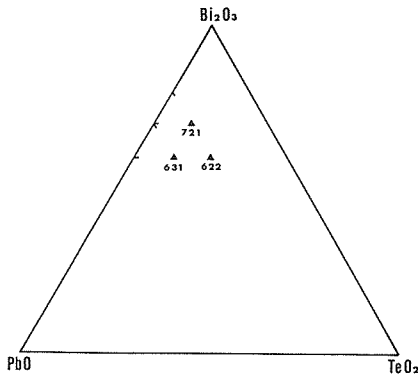


図4.18 Bi_2O_3 — PbO — TeO_2 系試料の組成

表4.10 試料の略号および組成

略 号	組 成 (分 率)		
	Bi_2O_3	PbO	TeO_2
BPT721	0.70	0.20	0.10
BPT631	0.60	0.30	0.10
BPT622	0.60	0.20	0.20

成を図4.18に示した。また表4.10に試料の略号と組成の関係を示した（以後文中では略号を用いる）。 Bi_2O_3 含有量の多い複合酸化物を 700°C 付近の温度から急冷すると $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$ と同じ欠陥螢石型

構造をとる事が多い。BPT721及びBPT631はその例である。しかしながらBPT622は斜方晶系に属している。そしてBPT721やBPT631を 500°C 以上の温度で長時間保持すると、BPT622と Bi_2O_3 — PbO 系の物質に徐々に分解して行く事がX線回折の結果から判明している。

(3) 測定結果

BPT622の電気伝導度—温度特性曲線を図4.19に示した。この試料では大気中及び2%の酸素を

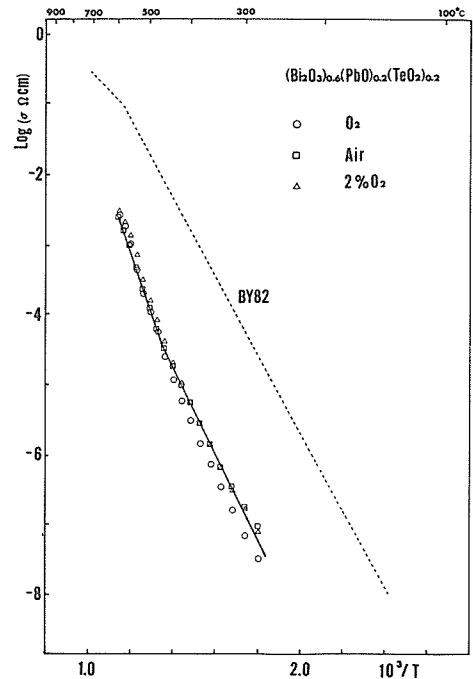


図4.19 Bi_2O_3 — PbO — TeO_2 系試料の電気伝導度—温度特性

含むアルゴン中における電気伝導度の方が酸素中の値より幾分高くなっているが大差はない。BPT721電気伝導度—温度特性曲線を図4.20に示したが各温度における電気伝導度も酸素分圧に対する傾向にほぼ等しい。図4.21にBPT631の電気伝導度—温度特性曲線を示した。酸素中及び2%の酸素を含むアルゴン中の電気伝導度はBPT622とほぼ等しくBPT721と同様に先に述べたX線回折の結果によってその理由の説明がつく。しかし大気中の値は5回の繰返し測定においても同じ結果示したが特異であり、少なくとも酸素分圧のみによる説明は困難と思われる。さらにBPT631を 700°C から急冷した試料を室温から 400°C までの範

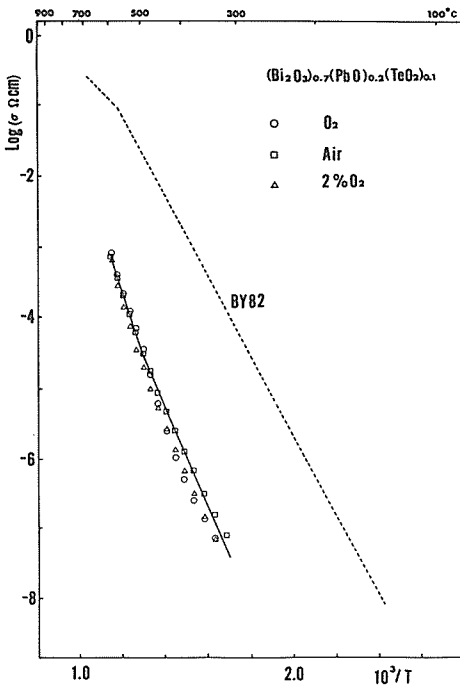


図4.20 Bi_2O_3 — PbO — TeO_2 系試料の電気伝導度—温度特性

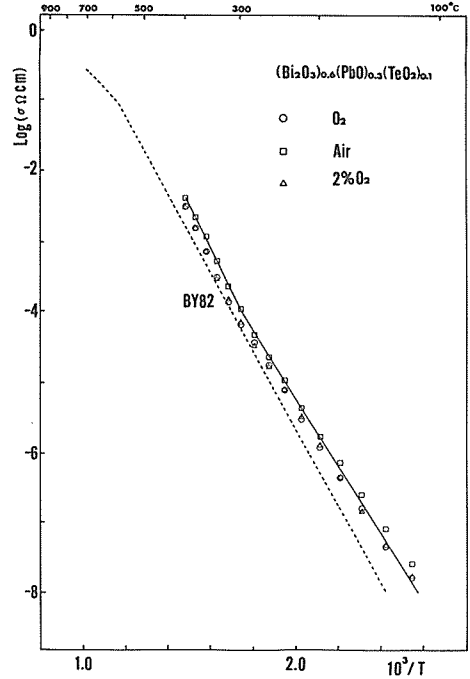


図4.22 Bi_2O_3 — PbO — TeO_2 系試料の電気伝導度—温度特性

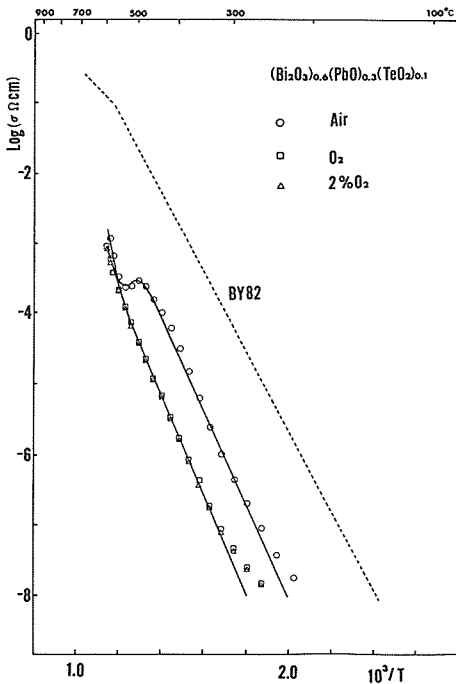


図4.21 Bi_2O_3 — PbO — TeO_2 系試料の電気伝導度—温度特性

思われる (図4.22)。この事は欠陥蛍石型構造が400°C以下ではかなり長時間保持し得る事を示している。

参考文献

- 1) T. Takahashi, H. Iwahara and Y. Nagai; J. Appl. Electrochem., **2**, 97 (1972).
- 2) T. Takahashi and H. Iwahara; J. Appl. Electrochem., **3**, 65 (1973).
- 3) T. Takahashi, H. Iwahara and T. Arao; J. Appl. Electrochem., **5**, 187 (1975).
- 4) T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara; J. Appl. Electrochem., **5**, 197 (1975).
- 5) T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara; J. Solid State Chem., **16**, 317 (1976).
- 6) T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara; J. Appl. Electrochem., **7**, 31 (1977).
- 7) M.J. Verkerk, K. Keizer and A.J. Burggraaf; J. Appl. Electrochem., **10**, 81 (1980).
- 8) H.T. Cahen, T.G.M. van de Belt, J.H.W. de Wit and G.H.J. Broers; Solid State Ionics, **1**, 411 (1980).
- 9) M.J. Verkerk and A.J. Burggraaf; J. Appl. Electrochem. Soc., **128**, 75 (1981).
- 10) E.M. Levin and S. Roth; J. Res. Natl. Bur. Stand., **68A**, 201 (1964).

囲で電気伝導度を測定した場合は図4.21と異なる結果を示し、酸素分圧依存性はほとんどない様に

- 11) B. Frit, M. Jaymes, G. Perez and P. Hagenmüller ; Rev. Chim. Miner., **8**, 453 (1971).
- 12) B. Frit and M. Jaymes ; Rev. Chim. Miner., **9**, 837 (1972).
- 13) L.A. Demina and V.A. Dolgikh, Rus ; J. Inorg. Chem., **29**, 547 (1984).
- 14) M. Takeda and N.N. Greenwood ; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2207 (1975).
- 15) P. Dobud and C.H.W. Jones ; J. Solid State Chem., **16**, 201 (1976).
- 16) H. Sakai and Y. Maeda, (投稿準備中).
- 17) G. Gattow and H. Schröder ; Z. anorg. allg. Chem., **318**, 176 (1962).
- 18) M.J. Verkerk, G.M.H. van de Velde, A.J. Burggraaf and R.B. Helmholtz ; J. Phys. Chem. Solids, **43**, 1129 (1982).
- 19) P. Conflant, J.C. Boivin and D. Thomas ; J. Solid State Chem., **35**, 192 (1980).
- 20) J.C. Boivin and D.J. Thomas ; Solid State Ionics., **3/4**, 457 (1981).
- 21) R.J.D. Tilley ; J. Solid State Chem., **41**, 233 (1982).
- 22) W.H. Zachariasen ; Acta Cryst., **4**, 231 (1951).
- 23) A. Watanabe, N. Ishizawa and M. Kato ; J. Solid State Chem., **60**, 252 (1985).
- 24) J.A. Kilner ; Solid State Ionics **6**, 237 (1982).
- 25) C. Wang, X. Xu and B. Li ; Solid State Ionics, **13**, 135 (1984).

5. Bi_2MoO_6 の多形と結晶構造

5.1 Bi_2MoO_6 の多形の熱力学的安定関係

5.1.1 序 論

ビスマス・モリブデン化合物を基調とした系はオレフィンの選択的酸化やアンモ酸化のために使われる最も重要な不均一触媒の一つである。それ故、 Bi_2O_3 — MoO_3 系の相平衡や化合物についての研究が多数行なわれてきた¹⁻⁵⁾。

その中の化合物の一つ、 Bi_2MoO_6 の多形問題には奇妙な点が多々ある。最近、その多形問題についてのレビューが報告されたが⁶⁾、それによると多形の数、安定関係、相転移温度などに多くの不一致が有る。これらの不一致が生ずる理由の一つは γ 相と γ' 相との間の転移が不可逆だからである。 γ - Bi_2MoO_6 は空气中で 640°C 以上で加熱されると簡単に γ' - Bi_2MoO_6 に転移する。しかし、それを更に冷やしても、 $\gamma' \rightarrow \gamma$ 転移は決して起らない。

γ , γ'' , γ' などの名称はErmanとGal'perin⁷⁾によって名づけられた。しかし、これらはKohlmüllerとBadaud³⁾やChenとSmith⁵⁾らによって使われた符号と必ずしも一致していない。我々の研究では低温安定相を $\gamma(\text{L})$ 、高温安定相を $\gamma(\text{H})$ と名づけて、これ以上の混乱を避けた。ただし、準安定相については、ErmanとGal'perinに習って、 γ'' の符号を用いた。

最近の我々の研究で、大気圧下ではなくて高压下で $\gamma(\text{H})$ - Bi_2MoO_6 を等温加熱してやると、 $\gamma(\text{H}) \rightarrow \gamma(\text{L})$ の相転移が起ることを発見した。それ故、この研究では、高压下での等温加熱による $\gamma(\text{L})$ 相と $\gamma(\text{H})$ 相可逆転移について調べ、 Bi_2MoO_6 の圧力—温度相図を作って $\gamma(\text{L})$ 及び $\gamma(\text{H})$ - Bi_2MoO_6 の安定領域を明らかにする。また、 $\gamma(\text{L})$ -、 γ'' -、 $\gamma(\text{H})$ - Bi_2MoO_6 の安定関係について論じ、 $\gamma(\text{L})$ -、 $\gamma(\text{H})$ -相間の正確な転移温度を推定する。

5.1.2 実 験

相平衡実験の出発物質には $\gamma(\text{L})$ -と $\gamma(\text{H})$ - Bi_2MoO_6 の両方用いた。 $\gamma(\text{H})$ - Bi_2MoO_6 はモル比

1 : 1 で混合した Bi_2O_3 と MoO_3 の混合物を加熱して得られた。その粉末X線回折のパターンはChenとSmithの結果⁵⁾と良い一致を示す。 $\gamma(\text{L})$ - Bi_2MoO_6 は水熱合成によって作った。これについて、詳しい実験は他の論文を参考にされたい⁸⁾。 $\gamma(\text{L})$ - Bi_2MoO_6 は $\gamma(\text{H})$ 相を 500°C 、 $1,000\text{kg}/\text{cm}^2$ で48時間等温加熱することによっても作られた。この化合物の粉末X線回折パターンはAykanによって報告された合成ケークレナイト(γ)のデータ⁹⁾と大変良い一致を示す。各多形を約200mgずつそれぞれ別の白金管(外径4mm、長さ約50mm)に入れ溶封した。この2本の白金カプセルは図5.1に示した高压容器中に同時に静置された。そして、この容器中で一定圧力、一定温度で加熱された。温度の実験誤差は $\pm 10^\circ\text{C}$ であった。

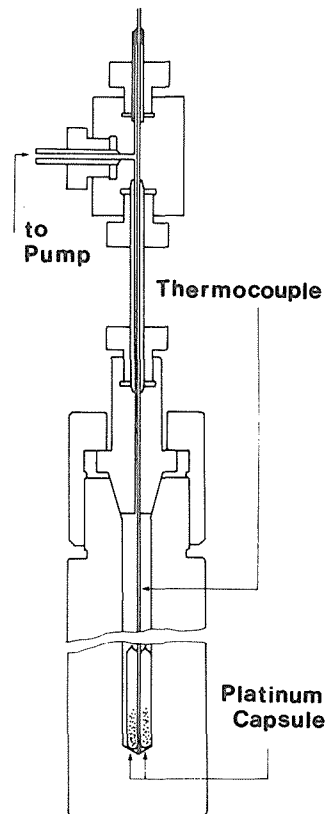


図5.1 Bi_2MoO_6 の等温加熱に用いた圧力容器。

予定加熱時間経過後、試料は高圧容器ごと冷水に投入することによって急冷された。容器内部の試料室へ挿入した熱電対によると、試料室の温度は冷却開始後数秒後には550°C以下に低下する。急

冷した試料は粉末X線回折法によって同定した。実験結果の一部を表5.1に示してある。また、P-T相図中の $\gamma(L)$ -と $\gamma(H)$ -相の境界線近くで得られたデータのみ図5.2に示す。

表5.1 実験条件および結果

Run No.	Temp (°C)	Pressure (kg/cm ²)	Heating time(hr)	Produced forms ^a
1	600	1000	49	$\gamma(L)$ $\gamma(L)$
2	635	1000	48	$\gamma(H)$ $\gamma(H)$
3	617	1000	72	$\gamma(L) > \gamma(H)$ $\gamma(H)$
4	612	1100	93	$\gamma(L)$ $\gamma(L) + \text{trace } \gamma(H)$
5	633	1100	98	$\gamma(H) > \gamma(L)$ $\gamma(H)$
6	606	900	103	$\gamma(L)$ $\gamma(L) + \text{trace } \gamma(H)$
7	620	850	95	$\gamma(H) + \gamma(L)$ $\gamma(H)$
8	603	803	166	$\gamma(L)$ $\gamma(L)$
9	634	800	96	$\gamma(H) + \text{trace } \gamma(L)$ $\gamma(H)$
10	619	700	94	$\gamma(H)$ $\gamma(H)$
11	585	700	70	$\gamma(L)$ $\gamma(H) > \gamma(L)$
12	588	550	113	$\gamma(L)$ $\gamma(H) + \gamma(L)$
13	601	505	121	$\gamma(L) > \gamma(H)$ $\gamma(H)$
14	588	500	112	$\gamma(L)$ $\gamma(H) + \text{trace } \gamma(L)$
15	587	450	115	$\gamma(L) + \text{trace } \gamma(H)$ $\gamma(H)$
16	634	450	91	$\gamma(H)$ $\gamma(H)$
17	605	405	143	$\gamma(H) + \gamma(L)$ $\gamma(H)$
18	578	400	188	$\gamma(L)$ $\gamma(L) + \text{trace } \gamma(H)$
19	571	300	192	$\gamma(L)$ $\gamma(L)$
20	593	300	188	$\gamma(H)$ $\gamma(H)$
21	588	200	196	$\gamma(H)$ $\gamma(H)$
22	559	200	197	$\gamma(L)$ $\gamma(L) + \text{trace } \gamma(H)$
23	563	100	191	$\gamma(L)$ $\gamma(L)$
24	593	100	187	$\gamma(H)$ $\gamma(H)$

a 各実験の中で示されている生成物の相に対応する出発物質は $\gamma(L)$ と $\gamma(H)$ の順に用いられた。

5.1.3 結果と考察

実験条件および結果を表5.1に示す。これから明らかなように、高圧下で等温加熱を行うと $\gamma(H)$ -相は容易に $\gamma(L)$ -相に転移する。転移を完了させるために必要な時間は加熱温度と圧力によって異なる。例えば、圧力が1,000kg/cm²でも、温度が500°C, 400°C, 250°Cと異なると、必要な加熱時間は24, 80, 140時間となる。あるいは、温度が約400°Cと一定であっても、圧力が1,500, 1,000, 800kg/cm²と異なると、転移を完了させるに必要な時間は47, 80, 120時間である。つまり、温度と圧力が高いほど、 $\gamma(H)$ と $\gamma(L)$ 間の転移は早く進む。最も早い場合には、二時間で完了した。

(500°C, 1,500kg/cm²)。しかし、境界線に極めて近い場合には、温度と圧力が十分高いにもかかわらず、Bi₂MoO₆の転移は大変遅い。(Run No. 3, 14, 15)。表5.1のデータに基づいて作ったBi₂MoO₆のP-T相図は図5.2に示されているが、それによると測定された全圧力範囲にわたって、 $\gamma(L)$ 相は低温領域で安定であり、 $\gamma(H)$ 相は高温領域で安定であることがわかる。図5.2の2相間の境界線はほぼ直線なので、これを外挿して、大気圧下での $\gamma(H)$ -相と $\gamma(L)$ -相間の真の転移温度を求めることができる。このようにして求めた転移温度は570°Cであった。

γ -Bi₂MoO₆の転移温度の圧力による変化はP-T相図からだけではなく、計算からも求めることが出来る。従って、実験と計算値を比較するのもおもしろい。計算はClapeyronの式を用いて行う。

$$dT/dP = T\Delta V/\Delta H \quad (1)$$

さて、Bi₂MoO₆の場合、 $T(\gamma(L) \rightleftharpoons \gamma(H))$ の相転移温度)は843K (570°C)である。転移温度での $\gamma(L)$ -と $\gamma(H)$ -Bi₂MoO₆の密度を d_l と d_h で表わすと、

$$\Delta V = 1/d_h - 1/d_l \quad (\text{cm}^3/\text{g}) \quad (2)$$

Bi₂MoO₆の体積の温度による変化が無視できるほど小さいことはすでに実験的に確かめられている⁶⁾。それ故、 d_h と d_l の値は室温で測定された値で置き変え得る。そうすると、 $\Delta V = 1/7.495 - 1/$

$8.26 = 0.012365 (\text{cm}^3/\text{g})$ となる。ここで d_1 には Aykan の値を⁹⁾, d_h には Chen と Smith の値を⁹⁾用いた。

ΔH は相転移 $\gamma(\text{L}) \rightleftharpoons \gamma(\text{H})$ のエンタルピーの変化分であるが, DSC 測定によってすでに測られており⁹⁾, 約 3.3 Kcal/mole である。したがって,

$$\Delta H = 3.3 \times 10^3 / 609.8973 = 5.411 (\text{cal/g})$$

さて, (1) 式の T , ΔV , ΔH にこれらの数値を代入すると,

$$\begin{aligned} dT/dP &= (843 \times 0.01236) / 5.411 (^\circ\text{Kcm}^3/\text{cal}) \\ &= (843 \times 0.01236) / 5.411 \times 42.7 (^\circ\text{K}/\text{kgcm}^2) \\ &= 0.045 (^\circ\text{K}/\text{kg}/\text{cm}^2) \end{aligned}$$

この結果によれば, 圧力が $1,000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 増えると, $\gamma(\text{L})$ - と $\gamma(\text{H})$ - Bi_2MoO_6 間の相転移温度は約 45°C 増加する。

図 5.2 に示したように, 圧力 $1,000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ での実測された転移温度は約 620°C であり, これは一気圧下での転移温度よりも約 50°C 高い。従って, $\Delta T/\Delta P$ の理論値と実測値は大変良い一致をしていると結論づけられる。

これまで述べた, 本実験では $\gamma(\text{L})$ 相と $\gamma(\text{H})$ 相とは確認できたが γ'' 相は確認できなかった。この

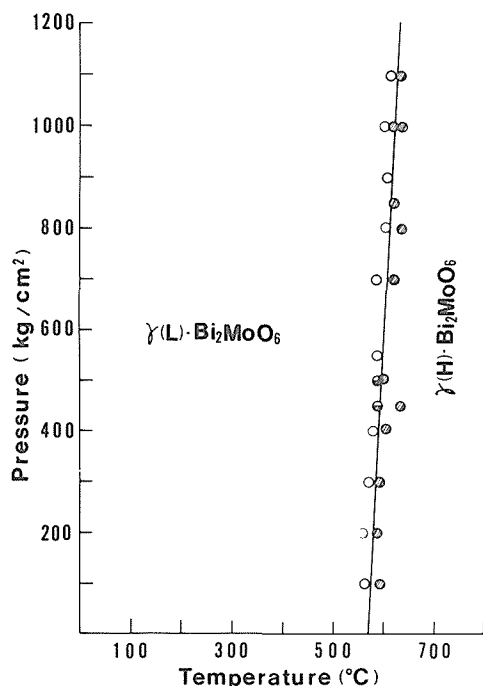


図5.2 Bi_2MoO_6 の圧力-温度相図。

ことは, 我々の描いた相図の中に, γ'' 相は安定領域を持たないことを意味する。図 5.2 に示されているように, 大気圧下では $\gamma(\text{L})$ 相が低温安定相であり, $\gamma(\text{H})$ 相は高温安定相である。 γ'' 相の相転移に関する実験データは別な場所で発表してある⁹⁾。それによると, $\gamma(\text{L})$ 相は 604°C で γ'' 相へ可逆的に転移する。そして, さらに加熱すると, $640 \sim 670^\circ\text{C}$ で $\gamma(\text{H})$ 相へ不可逆的に転移するが, その温度は昇温速度によって異なる。しかし, 604°C 以上の温度で等温加熱を行うと 640°C 以下でも γ'' 相から $\gamma(\text{H})$ 相への転移が序々に進む。 $\gamma(\text{L})$ と γ'' と $\gamma(\text{H})$ の三つの多形間の相転移の関係をこれまで我々が調べた実験データを基にして作図して示したのが図 5.3 である。もちろん, 転移, $\gamma(\text{H}) \rightleftharpoons \gamma(\text{L})$, は大気圧下よりも高圧下で加熱されたときのみ観察できる。

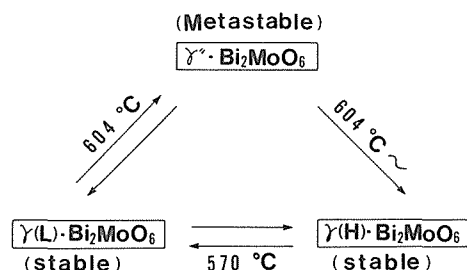


図5.3 Bi_2MoO_6 多形の相転移の関係。

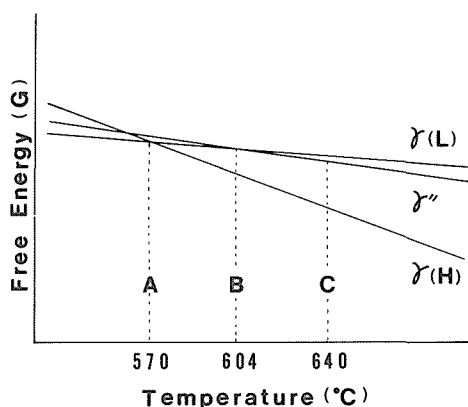


図5.4 熱力学的配列: 自由エネルギー, 対温度。

三つの相, $\gamma(\text{L})$ -, γ'' -, $\gamma(\text{H})$ - Bi_2MoO_6 の相対的な安定関係は温度と圧力によって決まる。大気圧下でのギブスの自由エネルギーと温度との

関係は図5.4に略図で示したように仮定できる。570°C以下の温度では、 $\gamma(L)$ 相が最も安定である。570°C(図5.4の点A)と604°C(図5.4の点B)との間の温度では、三相の相対的な安定性は $\gamma'' \rightarrow \gamma(L) \rightarrow \gamma(H)$ の順で増加する。しかし、604°C以上の温度では、たとえば640°C(図5.4の点C)では、その安定性は $\gamma(L) \rightarrow \gamma'' \rightarrow \gamma(H)$ の順序で増大する。大気圧下での実際の加熱実験では、 $\gamma(L)$ から $\gamma(H)$ への転移は570°Cよりもかなり高い温度で起るが、そのシフトの大きさは、不純物や昇温速度など種々の要因によって異なり、そのために多くの異なった転移温度がこれまでに報告されてきたのであろう。

5.2 Bi_2MoO_6 の高温安定相の結晶構造

5.2.1 序 論

Bi_2MoO_6 には三種の多形が存在する^{6,10)}。低温安定相は $\gamma(L)$ 型と呼ばれており、これはまた鉾物名koechliniteとしても知られ、 $\text{Bi}_2\text{O}_3^{2+}$ 層と MoO_4^{2-} 層とが交互する層状結晶構造を有しており、その格子定数と空間群は次のようなものである、 $a = 5.487 \text{ \AA}$, $b = 16.226 \text{ \AA}$, $c = 5.506 \text{ \AA}$; $\text{Pca}2_1$, $Z = 4$ ¹¹⁾。 $\gamma''\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ は準安定な中間相であり、その構造は低温安定相と類似したものと推定される。これに対して、 $\gamma(H)$ 型と称される高温安定相は常圧下では低温安定相へ戻ることはないために、単結晶が容易に育成できる¹²⁾にもかかわらず未だその結晶構造は不明である。したがって、本研究では高分解能透過型電子顕微鏡を用いて $\gamma(H)$ 型の構造を検討した。

5.2.2 実験方法

$\gamma(H)\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ の粉末は次のような手順で、固相反応により合成した。純度99.9%の Bi_2O_3 と MoO_3 の粉末を化学量論的に秤量し、メノウ乳鉢中でエチルアルコールと共に十分に混合し、自然乾燥させた後、その混合物を白金ルツボに充填し、電気炉中で655°Cで40時間加熱した。得られた生成物は $\text{CuK}\alpha$ による粉末X線回折により $\gamma(H)$ 型の単一相であることを確認した。

精密な格子定数は回折角 $2\theta = 30^\circ \sim 100^\circ$ の範囲にある19本の独立の反射を最小自乗法¹³⁾で処理することにより求めた。

単結晶の育成は、ChenとSmith⁵⁾によって報告されているように MoO_3 をフラックスに用いて

行った。40モル%の Bi_2O_3 を含む $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 二成分の混合粉末を白金ルツボに充填し、電気炉中で毎時200°Cの昇温速度で950°Cまで加熱した後、毎時3°Cの降温速度で400°Cまで徐冷し、その後は室温まで自然放冷した。透明淡黄色の針状単結晶は粉末X線回折により $\gamma(H)\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ であることが確かめられた。

電子顕微鏡による $\gamma(H)$ 型の結晶構造像は日立—1250kV型を用いて得られた。メノウ乳鉢中で破碎された針状単結晶の微細片をカーボン・メッシュの支持フィルム上に置いて、その像を観察した。実験条件の詳細は参考文献(13)を参照されたい。また、得られた構造像を吟味するために、コンピュータ・シミュレーションを行った¹⁴⁾。

5.2.3 結果と考察

一連の電子線回折パターンから、結晶系は単斜晶系であり、点群 $2/m$ に属することが判明した。また、出現する反射は次のような指数のものである。 hkl : 全ての反射, $h0l$: $l = 2n$, $0k0$: $k = 2n$ 。この結果から空間群は $\text{P}2_1/c$ となる。以上の結果はChenとSmith⁵⁾によって、X線による測定から求められたものと一致する。

格子定数の値は、 $a = 17.244(1) \text{ \AA}$, $b = 22.420(2) \text{ \AA}$, $c = 5.5857(6) \text{ \AA}$, $\beta = 90.486(7)^\circ$, $Z = 16$ である。

図5.5には入射電子ビームが $[001]$ と $[100]$ に平行な場合の結晶構造像を示す。ここで金属原子の位置は黒点として認められ、それらは一辺が約5.6Åの擬面心立方格子の格子点を占めていることがわかる。さらに、金属原子は秩序配列している、すなわちビスマス原子は図1(a)に見られるように、十字架状のパターンに集合している。その周りに残りのビスマス原子とモリブデン原子が秩序配列している。これら金属原子の座標を表5.2に示す。

表5.2のデータに基づいて、構造像のコンピュータ・シミュレーションを行い、得られた最良の結果を図5.6に示す。この際の条件は $[001]$ の方向については試料厚みが28Åであり、 $[100]$ の方向に関しては厚みが17Åであった。また、対物レンズのデフォーカスは600Åであった(但し、アンダーフォーカスである)。

金属原子の位置は上記のように構造像から直接に求めることができるが、酸素の位置については

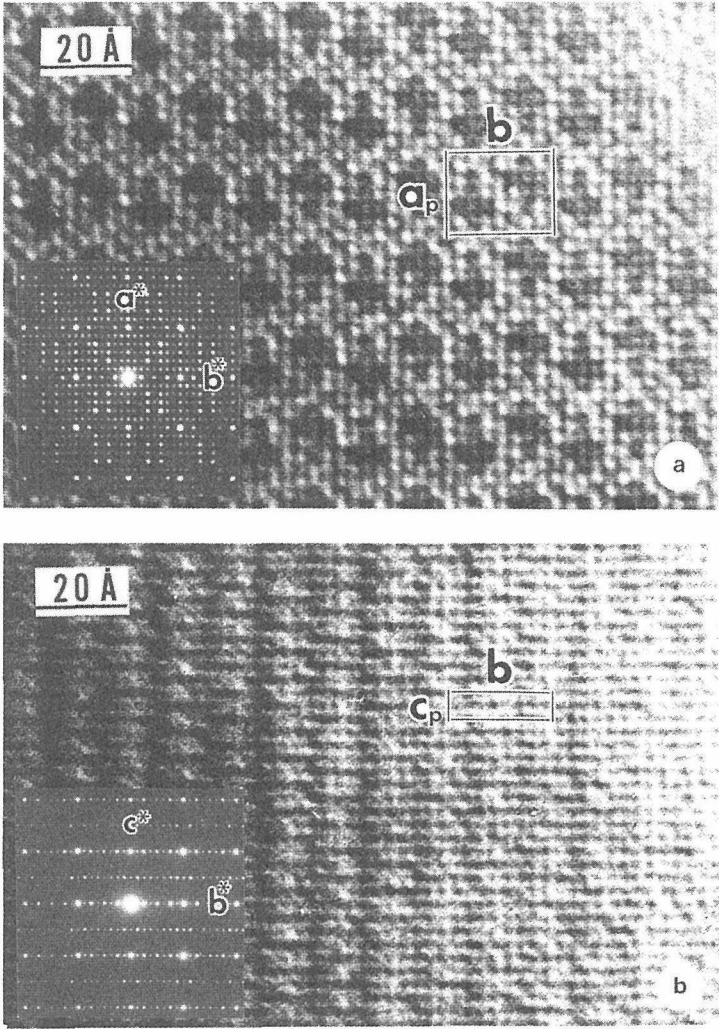


図5.5 $\gamma(\text{H})\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ の高分解能透過電子顕微鏡による結晶構造像。(a)入射電子ビームが $[001]$ に平行な場合、(b)入射電子ビームが $[100]$ に平行な場合、図中の矩形は単位胞を示す。ここで $\vec{a}_p = \vec{a} \sin\beta$ 、 $\vec{c}_p = \vec{c} \sin\beta$ である。また、対応する電子線回折像も添付してある。

表5.2 空間群 $P2_1/c$ に基づいた $\gamma(\text{H})\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ の理想的な原子座標

Atom	x	y	z
Mo(1)	$\frac{1}{12}$	$\frac{3}{16}$	0
Mo(2)	$\frac{3}{12}$	$\frac{1}{16}$	0
Mo(3)	$\frac{5}{12}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{2}$
Mo(4)	$\frac{11}{12}$	$\frac{1}{16}$	0
Bi(1)	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{2}$
Bi(2)	$\frac{3}{12}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{1}{2}$

Bi(3)	$\frac{5}{12}$	$\frac{3}{16}$	0
Bi(4)	$\frac{7}{12}$	$\frac{1}{16}$	0
Bi(5)	$\frac{7}{12}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{1}{2}$
Bi(6)	$\frac{9}{12}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{2}$
Bi(7)	$\frac{9}{12}$	$\frac{3}{16}$	0
Bi(8)	$\frac{11}{12}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{1}{2}$
O(1)	$\frac{1}{30}$	$\frac{9}{40}$	$\frac{1}{4}$
O(2)	$\frac{4}{30}$	$\frac{6}{40}$	$\frac{1}{4}$

O (3)	$\frac{4}{30}$	$\frac{9}{40}$	$\frac{3}{4}$	O (14)	$\frac{29}{30}$	$\frac{4}{40}$	$\frac{1}{4}$
O (4)	$\frac{1}{30}$	$\frac{6}{40}$	$\frac{3}{4}$	O (15)	$\frac{29}{30}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{3}{4}$
O (5)	$\frac{6}{30}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{4}$	O (16)	$\frac{26}{30}$	$\frac{4}{40}$	$\frac{3}{4}$
O (6)	$\frac{9}{30}$	$\frac{4}{40}$	$\frac{1}{4}$	O (17)	$\frac{15}{30}$	$\frac{5}{40}$	$\frac{3}{4}$
O (7)	$\frac{9}{30}$	$\frac{10}{40}$	$\frac{3}{4}$	O (18)	$\frac{20}{30}$	$\frac{5}{40}$	$\frac{1}{4}$
O (8)	$\frac{6}{30}$	$\frac{4}{40}$	$\frac{3}{4}$	O (19)	$\frac{20}{30}$	$\frac{5}{40}$	$\frac{3}{4}$
O (9)	$\frac{11}{30}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{4}$	O (20)	$\frac{25}{30}$	$\frac{5}{40}$	$\frac{1}{4}$
O (10)	$\frac{14}{30}$	$\frac{4}{40}$	$\frac{1}{4}$	O (21)	$\frac{10}{30}$	$\frac{10}{40}$	$\frac{1}{4}$
O (11)	$\frac{14}{30}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{3}{4}$	O (22)	$\frac{15}{30}$	$\frac{10}{40}$	$\frac{1}{4}$
O (12)	$\frac{11}{30}$	$\frac{4}{40}$	$\frac{3}{4}$	O (23)	$\frac{20}{30}$	$\frac{10}{40}$	$\frac{1}{4}$
O (13)	$\frac{26}{30}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{4}$	O (24)	$\frac{25}{30}$	$\frac{10}{40}$	$\frac{3}{4}$

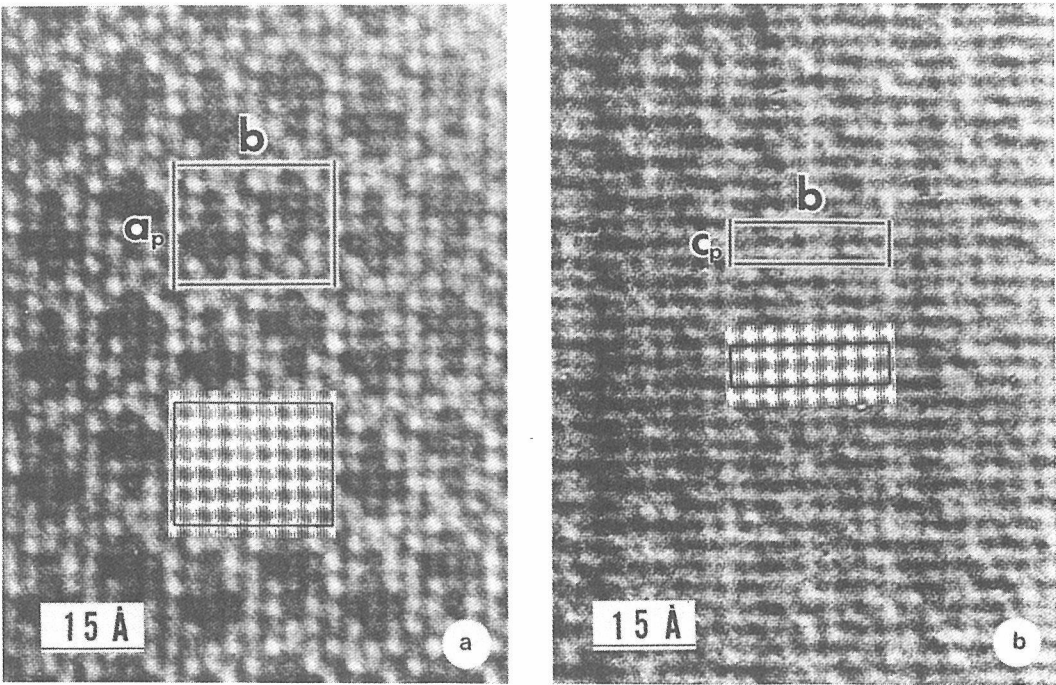


図5.6 表5.2の座標に基づいたコンピュータ・シュミレーション像。(a)では試料の厚みを28Å，(b)では17Åとして計算を行った。

下記のように γ (H)型が螢石型構造から誘導されたものと仮定して、推定した。すなわち、ビスマス原子の周りには8個の酸素が原子間距離2.5~3.2Åの範囲で配位しており、モリブデン原子の周りには4個の酸素が1.9Åの原子間距離で四面体に配位している。さらに、ビスマス、モリブデン、酸素の全ての原子は空間群 $P2_1/c$ の等価点4eを占めるものとすれば、単位胞中の32個のビスマスは独立な8組に分類され、16個のモリブデンは4組に、96個の酸素は24組に分類される。このようにして求めた酸素の原子座標を表5.2に示す。(001)面に投影した結晶構造を図5.7に示す。ここで酸素原子のうちO(21)~O(24)は映進面上または螺旋軸上に位置しているが、実際の結晶構造ではこの位置からは外れているものと考えられる。さらに、Bode等¹⁹⁾によって示唆されたように、モリブデン原子の周りには5個の酸素が配位

していると考えられる。すなわち、図5.7に示すように、酸素の配位多面体が正四面体ではなくて、三方両錐体となる。

ここで、本結晶構造モデルを更に吟味するために、表5.2に掲げられた原子座標に基づいて粉末X線相対回折強度を計算した。その結果を実測値と共に図5.8に示す。計算値と実測値との本質的な一致から、本構造モデルは実際の結晶構造とは大きくかけ離れてはいないことがわかる。

ChenとSmith⁹⁾が報告している γ (H)型の粉末X線回折データでは、最強線が600である。彼らの用いた試料は融液から得られた塊状結晶を粉碎したものである。これに対して、本研究では最強線が341である。この差異は粉末試料の配向性によって説明できる。すなわち、図5.7から明らかなように、へき開面は(100)または(010)面と推定される。なぜなら、これらの面は孤立した酸素四面

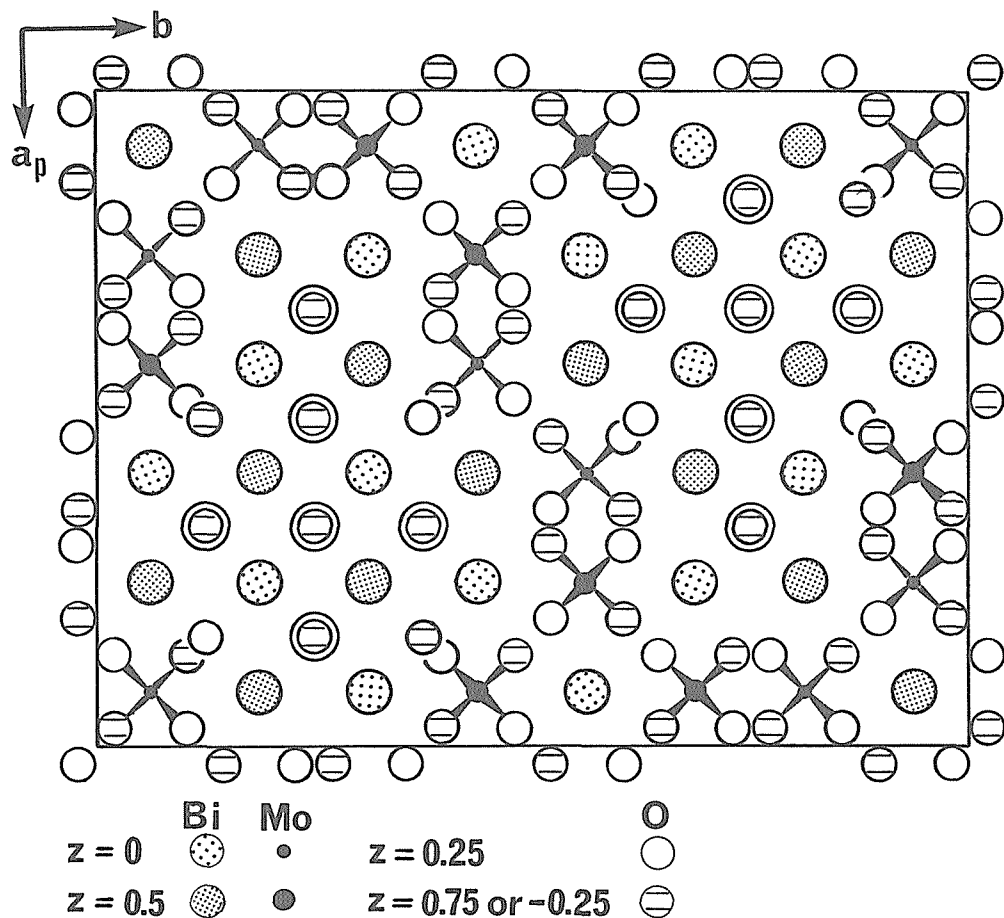


図5.7 (001)面に投影された γ (H)- Bi_2MoO_6 の構造モデル。

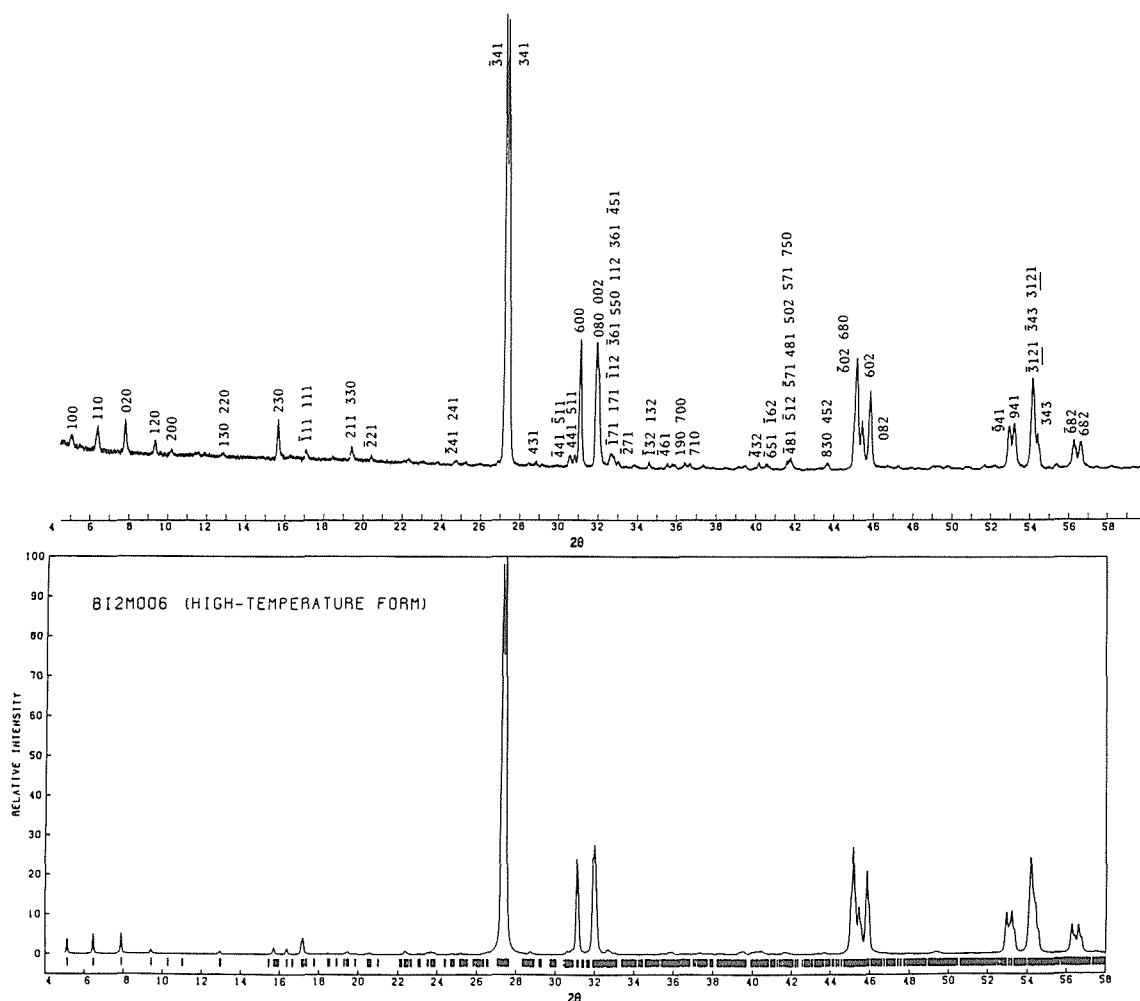


図5.8 $\gamma(\text{H})\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ の粉末X線回折図。上図はCuK α (45kv/30mA) による実測図であり、下図は表5.2の座標に基づいた計算図である。

体で構成されており結合は弱いものと考えられる。しかしながら(010)面に関する配向性は認められないので、この面に沿っている酸素四面体は孤立したものではなくて、前述したように三方両錐の配位をしているものと推測される。したがって、

(100)面に沿っている酸素四面体は図のように孤立した状態であり、容易にへき開が起こるものと結論される。実際、 $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ の場合¹⁶⁾にも MoO_4 酸素四面体の配置がへき開の原因であることが確かめられている。以上のように、 $\gamma(\text{H})$ 型のへき開面の存在を考慮すれば、粉末X線回折強度は試料の調製、特に試料の焼成温度に依存するといえる。すなわち、固相反応の温度が高いほど粒

成長は顕著であるから、粉碎の段階でこれらの粒はへき開面に沿って破砕される頻度が高いものと想像される。その結果(h00)面の配向が強くなる。事実、 $\gamma(\text{H})\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ の固相反応による焼成温度が高ければ高いほど(h00)の回折強度、特に600の強度が大となる。逆に、650°Cのかなり低温でも長時間にわたる焼成によって粒成長が生じ、同様な配向性が出現してくる。

Bi_2MoO_6 の低温安定相である $\gamma(\text{L})$ 型は常圧下では加熱により、準安定な中間相の γ'' 相を経由して高温安定相である $\gamma(\text{H})$ 型に非可逆的に転移する⁹⁾。 γ'' 相は準安定相であり、急冷凍結できないことからその結晶構造は未だ不明であるが、転移の

エンタルピーが非常に小さい (0.1kcal mol^{-1})⁹⁾ ので、その構造は $\gamma(\text{L})$ 型に類似したものと推定される。したがって、常圧下での転移の非可逆性は $\gamma(\text{L})$ 型と $\gamma(\text{H})$ 型の結晶構造を比較することにより理解される。図5.9にはこれら両者の構造の、金属原子に関してのみを投影したものを示す。図から明らかなように、両者の構造で金属原子の配列は著しく異なり、このために転移は非可逆となる。

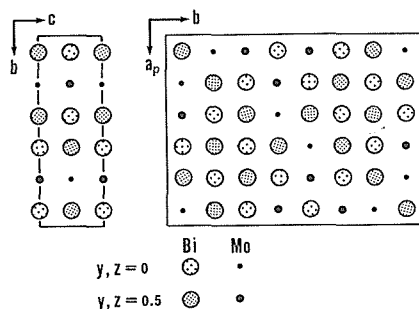


図5.9 $\gamma(\text{L})\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ と $\gamma(\text{H})\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ との結晶構造の比較。左は理想化された $\gamma(\text{L})$ 型構造の(100)面への投影図、右は $\gamma(\text{H})$ 型構造モデルの(001)面への投影図である。ここで、酸素原子はすべて省略されている。

参 考 文 献

1) A.C.A.M. Bleijenberg, B.C. Lippens, and G.C.

- A. Suit, *J. Catal.* **4**, 581 (1965).
- 2) L. Ya. Erman and E.L. Gal'perin, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **15**, 441 (1970).
- 3) R. Kohlmuller and J.P. Badaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3434 (1969).
- 4) L. Ya. Erman, E.L. Gal'perin, and B.P. Sobolev, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **16**, 258 (1971).
- 5) T. Chen and S. Smith, *J. Solid State Chem.* **13**, 288 (1975).
- 6) A. Watanabe and H. Kodama, *J. Solid State Chem.* **35**, 240 (1980).
- 7) L. Ya. Erman and E.L. Gal'perin, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **13**, 487 (1968).
- 8) H. Kodama and F. Izumi, *J. Cryst. Growth* **50**, 515 (1980).
- 9) K. Aykan, *J. Catal.* **12**, 281 (1968).
- 10) H. Kodama and A. Watanabe, *J. Solid State Chem.* **56**, 225 (1985).
- 11) A.F. van den Elzen and G.D. Rieck, *Acta Crystallogr. B29*, 2436 (1973).
- 12) D.E. Appleman and H.T. Evans, Jr., National Technical Information Service PB-216, 188 (1973).
- 13) S. Horiuchi, *Ultramicroscopy* **10**, 229 (1982).
- 14) J.M. Cowley and A.F. Moodie, *Acta Crystallogr.* **10**, 609 (1957).
- 15) J.H.G. Bode, H.R. Kuijt, M.A.J. Th. Lahey and G. Blasse, *J. Solid State Chem.* **8**, 114 (1973).
- 16) A.F. van den Elzen and G.D. Rieck, *Acta Crystallogr. B29*, 2433 (1973).

6. γ - Bi_2O_3 型構造を持つ新化合物の合成と熱力学的安定関係

6.1 序 論

Bi_2O_3 の多形について、多数の研究者によって研究されてきたが、主なものでも四種類の多形が報告されている¹⁻⁸⁾。そのうちの二つは熱力学的に安定な相である。 α 相(単斜晶系)は室温から729°Cまで、そして δ 相(立方晶系)は729°Cから融点(824°C)まで安定である。 δ 相を冷却する際、650°C付近で準安定な中間相が形成されることがある。その一つは650°Cで生成する β 相(正方晶系)であり、もう一つは639°Cで生成する γ 相(体心立方晶系)(シレナイト⁹⁾)である⁸⁾。しかし、準安定相が生成する温度など、冷却の際の Bi_2O_3 の準安定相の挙動について報告されたデータは再現性が無く不完全なものである。

不純物の入らない γ - Bi_2O_3 はSchumbとRittner²⁾が初めて合成した。彼らは750~800°Cの温度から冷し始め、その際冷却のスピードをコントロールすることによって合成に成功した。純粋な Bi_2O_3 より作られる γ 相の存在はその後、AurivilliusとSillen³⁾、LevinとRoth⁷⁾、HarwigとGerards⁸⁾らによっても確かめられた。一方、 γ -相は Bi_2O_3 に不純物を混入することによっても合成することができる。不純物の入った体心立方晶系(bcc) Bi_2O_3 はSillenによって始めて報告された¹⁾。その後、多くの研究者達が報告しているが、LevinとRoth¹⁰⁾は少量の各種酸化物を Bi_2O_3 に加えて、その多形への影響を特に詳細に調べている。

本研究では、 γ - Bi_2O_3 型構造を持つ新しいピスマス化合物の合成について報告する。この化合物は δ - Bi_2O_3 の冷却によって作られるものでもなければ、他の陽イオンを加えて作られるものでもなく、酸化ピスマス中の酸素原子の一部をフッ素原子で置換することによって作られる。さらに、合成した化合物の熱的安定性について、DTAを用いて調べた。

6.2 実験と結果

化合物を水熱法によって合成した。使用した装

置の詳細については他の報告¹¹⁾を参考にされたい。原料には α - Bi_2O_3 を用いた。これを白金管(外径4又は5 mm, 長さ50又は70 mm)に溶媒と共に封入した。もれないようにしっかりと溶封した白金管を高圧反応容器の中へ入れて、水圧をかけて一定に保ちながら加熱した。温度は容器の内部に挿入した熱電対によって測定したが、実験誤差は $\pm 10^\circ\text{C}$ であった。予定時間を加熱後、反応容器を水に投入して冷却することにより、試料を急冷した。生成物の同定は粉末X線回析法によった。

水熱合成法において、最初に解決すべき問題は有効な溶媒を見つけることである。本研究においても、多数の酸、アルカリ溶液について調べたが、bcc Bi_2O_3 の合成に効果が有ったのはフッ素イオンを含む溶液だけであった。その中でも、KFおよび NH_4F 溶液は良い結果を与えた。KF溶液を溶媒として用いた実験の実験条件と結果を表6.1に示す。それによると、出発物質(α - Bi_2O_3)を γ - Bi_2O_3 型構造を持つ化合物に変化させる重要な要素の一つがKF溶液の濃度であることがわかる。濃度 1.5 mole dm^{-3} の溶液が最も良い結果を示した。これより低い濃度では、原料の一部しか、 γ 型 Bi_2O_3 に変化しなかった。また、これより高い濃度では、 α - Bi_2O_3 の単結晶が成長した。

表6.1 KF溶液^{a)}中で加熱された α - Bi_2O_3 の反応生成物。

Concentration (moles dm^{-3})	Products
1.25	α - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \gg \gamma$ - Bi_2O_3 ^{b)}
1.5	γ - Bi_2O_3 + trace α - Bi_2O_3
1.5	γ - Bi_2O_3
1.75	α - $\text{Bi}_2\text{O}_3 > \gamma$ - Bi_2O_3
2.5	α - Bi_2O_3 + trace γ - Bi_2O_3

^{a)} 温度: 350°C , 圧力: 600 kg cm^{-2} , 加熱時間: 3日

^{b)} 表示 γ - Bi_2O_3 は γ - Bi_2O_3 型構造を持った化合物を表わす。

NH_4F 溶液を溶媒として用いた実験の実験条件と結果は表6.2に示してある。この場合には

表6. 2 NH_4F 溶液^a中で加熱された $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ の反応生成物.

Concentration (moles dm^{-3})	Products
0 (pure H_2O)	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$
0.1	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3^b$
0.25	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$
0.5	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$
0.75	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$
1	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \text{Bi}_7\text{O}_9\text{F}_3$
2	$\text{BiOF} > \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$
4	BiOF

^a 温度: 350°C , 圧力: 600kgcm^{-2}

加熱時間: 3 日

^b 表示 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ は $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 型構造を持った化合物を表わす.

0.5~0.75mole dm^{-3} の溶液が最も良い結果を示したが, 前述の溶媒濃度とは異なっている. この最適濃度より低いと, 原料の一部しか, γ 型 Bi_2O_3 に変化せず, またそれより高いと主生成物は BiOF である.

これら一連の結果から γ 型構造をもつ合成した化合物は純粋な酸化ビスマスではなくて, 成分の一つとしてフッ素元素を含んでいることがわかる. このことを確かめるために, 化学分析を行い, フッ素の含量が $1.1 \pm 0.1\text{wt}\%$ であることを明らかにした. フッ素の分析方法は以前に発表した論文を参考されたい¹²⁾.

原料自身もフッ素の強力な供給源になりうる. フッ素が溶媒中ではなくて, 原料中に含まれているときも, γ 型構造をもつ化合物の合成が期待できるはずである. この事を確かめるために, さらに別な水熱合成の実験を行った. この実験では, 原料に $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ と BiF_3 を38: 2のモル比で混ぜたものを使用した. その結果を表6. 3に示す. 何如この混合比を選んだかについては次の節で説明する. 溶媒には最初純水を用いたが, その結果, 主生成物は $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 型構造を持つ化合物であった. この結果も $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 型構造相が原料中のフッ素原子によって安定化されたことを示している. さて, このフッ素を含んだ原料を濃度0.1mole dm^{-3} の NH_4F 溶液で反応させると $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 型構造をもつ化合物の生成する割合が増大する. このことは原料から溶液中へ溶け出すフッ素イオンを補うため

表6. 3 NH_4F 溶液^a中で加熱された混合物($38\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{BiF}_3$)の反応生成物.

Concentration (moles dm^{-3})	Products
0 (pure H_2O)	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3^b \gg$ unidentified phases
0.1	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ + trace unidentified phases
0.1	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$
0.5	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 \gg \text{Bi}_7\text{O}_9\text{F}_3$
1.0	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 \gg \text{BiOF}$

^a 温度: 450°C , 圧力 $1,500\text{kgcm}^{-2}$,

加熱時間: 3 日

^b 表示 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ は $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 型構造を持った化合物を表わす.

に少量の過剰なフッ素が必要な事を示している. 溶媒として H_2O を用いたときに, 最適な原料の組成を実験的に調べてみた. 結果を表6. 4に示してある. 表に示した条件下で合成された化合物はすべて純粋な $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 型構造を持つ化合物であり, この条件下では, 比較的大量にしかも再現性良く, この化合物を合成することが出来る.

表6. 4 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 型構造を持った化合物の水熱合成で満足すべき結果を得た実験の条件.

Starting materials	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Pressure (kg/cm^2)	Weight of sample (mg) /volume of solution (cm^3)
$17\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{BiF}_3$	454	1000	200/0.2
$17\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{BiF}_3$	450	1000	400/0.2
$17\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{BiF}_3$	448	1000	1000/0.5
$17\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{BiF}_3$	350	700	206/0.1
$17\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{BiF}_3$	350	600	808/0.4
$17\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{BiF}_3$	250	540	201/0.1
$17\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{BiF}_3$	150	300	201/0.1
$11\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{BiF}_3$	447	1000	200/0.2
$11\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{BiF}_3$	450	1000	602/0.6

表4の条件下で合成した試料について, 粉末X線回析パターンを得た. データは $\text{CuK}\alpha$ 線を用い, 内部標準にシリコンを用いて得, 表6. 5に示されている. bcc単位格子の長さは $10.183 \pm 0.002 \text{\AA}$ であり, すべての観察されたピークはこれにもとづいて良く指数づけされた. 純粋な $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ のbcc単位格子については, $10.245 \text{\AA}^2$, $10.268(1) \text{\AA}^{7),8)}$, $10.184 \text{\AA}^{13)}$ などと色々な値の単位格子長が過去に

表6.5 Bi₂₆O₃₈F₂の粉末X線回析データ

d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	hkl	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	hkl
7.18	7.20	3	110	1.502	1.501	11	631
5.09	5.09	5	200	1.469	1.470	2	444
4.15	4.16	6	211	1.440	1.440	5	550
3.60	3.60	26	220				543
3.218	3.220	100	310	1.412	4.412	1	640
2.940	2.940	20	222	1.386	1.386	4	552
2.720	2.722	60	321				721
2.543	2.546	2	400	1.361	1.361	3	642
2.401	2.400	8	330	1.336	1.337	1	730
			411	1.293	1.293	3	651
2.277	2.277	10	420				732
2.171	2.171	12	332	1.273	1.273	1	800
2.080	2.079	5	422	1.253	1.253	2	811
1.997	1.997	14	510				741
1.860	1.859	7	521	1.234	1.235	1	644
1.799	1.800	1	440				820
1.746	1.746	29	530	1.217	1.217	7	653
			433	1.200	1.200	6	822
1.697	1.697	12	600				660
			442	1.184	1.184	6	831
1.652	1.652	18	532				750
			611				743
1.572	1.571	3	541	1.153	1.153	2	752
1.534	1.535	3	622	1.138	1.138	1	840

おいて報告されている。本研究での格子長はそれらの値とほぼ同じである。

新らしい γ -Bi₂O₃構造をもつ化合物についてDTA曲線を測定したが、これは図6.1に示してある。測定温度の精度は $\pm 2^\circ\text{C}$ であった。最初は窒素気流中で測定したが、 70°C 以下の加熱で529と 637°C に吸熱ピークが観察された。これをさらに冷やすと 603 と 495°C で発熱ピークが観察された。さらにくり返した実験でも加熱、冷却の両過程において同じ温度で同じピークが観察された。空気中で 600°C 以下の温度で加熱および冷却を行ったところ、最初のピークだけが現われ、その温度は窒素気流中での実験で得られた値 (529°C と 495°C)と同じであった。いずれの場合にも、DTA実験の後に、試料の構造を粉末X線回析で調べたところ、 γ -Bi₂O₃型構造ではなかった。空気中で加熱した試料の粉末X線回析パターンを調べたところ α -Bi₂O₃とビスマス酸化物フッ化物の混合物に分解していた。観察されたDTA曲線にはこの分解に

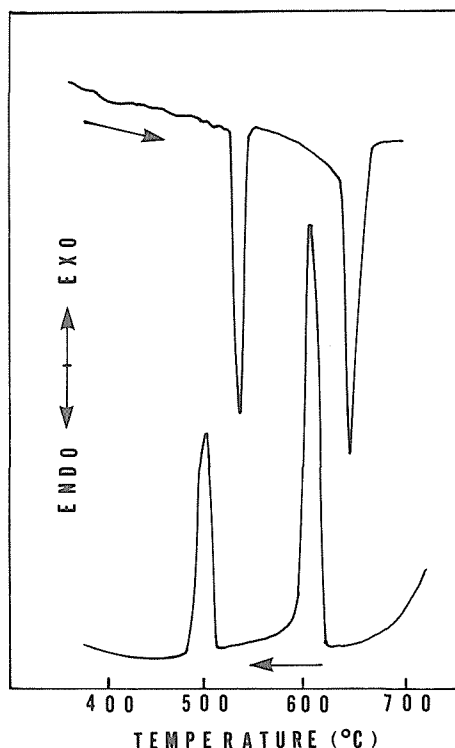


図6.1 N₂気流中にて、昇温速度、 10°Cmin^{-1} にて測定したBi₂₆O₃₈F₂のDTA曲線。

相当するピークは見当らず、 400°C か 500°C にかけてベースラインにわずかな変化が見られただけである。等温加熱で調べたところ、 γ -Bi₂O₃型化合物の分解は 500°C 以下(付近)で急速にしかも完全に進むことがわかった。

6.3 考察

準安定な γ -Bi₂O₃は通常は少量の他の陽イオンの存在によって安定化される。例へば、Bi₂₄Si₂O₄₀やBi₂₄Ge₂O₄₀のような二成分系ビスマス酸化物は純粋な γ -Bi₂O₃と同じbcc構造をとるが^{3),5),14)}、そのように γ -Bi₂O₃型構造を安定化させる最も重要なことは化合物の組成をBi₂₄M₂O₄₀にすることである(Mは4価の陽イオン)。

純粋な γ -Bi₂O₃の場合、単位格子にはBi₂₆O₃₉の原子が含まれるが、これはBi₂₄Si₂O₄₀の場合の単位格子に含まれる構造単位、A₂₆O₄₀と一致しない。これに対しては二つの考え方が提案されている^{3),15)}。その一つは、陰イオンのサイトへ酸素イオンは統計的に分布しており、純粋な γ -Bi₂O₃中での酸素のサイトの占有確率は $39/140$ である、との

考え方である。もう一つは、 B^{5+} の存在を考え、余分な酸素イオンを導入する考え方である。つまり、単位格子中に $Bi_{24}\{Bi^{3+}Bi^{5+}\}O_{40}$ の原子があるとの考え方である。

本研究の場合は前述の場合と事情は異なる。化学分析から明らかなように、水熱法で合成された γ - Bi_2O_3 には少量のフッ素が含まれている。このことは準安定 γ - Bi_2O_3 構造は少量の陰イオン不純物の存在によっても安定化される可能性を示している。もし $Bi_{26}O_{39}$ 中の酸素が一個だけ二個のフッ素と置換されると、化合物は $Bi_{26}O_{38}F_2$ に変化するが、これは式 $A_{26}O_{40}$ をもつ化合物と同類とみなし得る。この仮定は我々の実験結果、すなわち、フッ素を含む溶液が原料だけが γ - Bi_2O_3 型構造を持つ化合物の合成に有効であった、と矛盾しない。

さて、上の仮定が正しければ、次の化学反応、 $38Bi_2O_3 + 2BiF_3 \rightarrow 3Bi_{26}O_{38}F_2$ に基づく、 $Bi_{26}O_{38}F_2$ の合成を期待することが出来る。そして、前節で述べた出発物質の Bi_2O_3 と BiF_3 との混合比が38:2 (モル比で) になる理由はここにある。

$Bi_{26}O_{38}F_2$ に含まれるFの計算値は約0.6Wt%であり実験値より少ない。実験値の方が大きい理由として二つの場合が考えられる。その一つは $Bi_{26}O_{39}$ 中の酸素が一個より多くフッ素と置換される場合である。この場合には電気的中性を保つために陽イオンのvacancyを作らなければならない。何如なら陰イオンの入れるサイトは40個しかないからである。もう一つの場合は、 $Bi_{26}O_{38}F_2$ 以外のビスマス酸化物のフッ化物、たとえば $Bi_7O_9F_3$ や $BiOF^{16)}$ が少量共存する場合である。これら化合物のフッ素含量は、0.6Wt%よりかなり高いので、少量混入していても影響があり、また、少量の場合には粉末X回析法では検出できない。我々は後者の場合の可能性が大きいと見ている。何如なら、合成した結晶を偏光顕微鏡で観察したところ、立方晶系でない結晶も混ざっているのを確認したからである。

DTA実験の結果によると観察された2本のピークは $Bi_{26}O_{38}F_2$ の熱分解によって生成したビスマス酸化物フッ化物の相転移に対応したもので

あることを示している。この化合物の存在は我々の簡単な実験で確認した。しかし、Nurgalievら¹⁶⁾によって報告された BiF_3 - Bi_2O_3 系の相図によると、期待される分解生成物は α - Bi_2O_3 と $Bi_7O_9F_3$ の混合物であり、後者の転移温度は505と585°Cである。これは本研究の結果と一致しない。これについてのより詳しい考察が必要なところであるが、本研究の目的と直接関係が無いので今回は言及せず、他の場所で述べたい。

参考文献

- 1) L.G. Sillen; *Ark. Kem. Mineral. Geol.* **12A**[18], 1(1937).
- 2) W.C. Schumb and E.S. Rittner; *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1055(1943).
- 3) B. Aurivillius and L.G. Sillen; *Nature (London)* **155**, 305(1945).
- 4) L.P. Fomchenkov, A.A. Maier, and N.A. Gracheva; *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* **10**, 1733(1974).
- 5) G. Gattow and H. Schroder; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **318**, 176(1962).
- 6) J.W. Medernack and R.L. Snyder; *J. Am. Ceram. Soc.* **61**, 494(1978).
- 7) E.M. Levin and R.S. Roth; *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **68A**, 189(1964).
- 8) H.A. Harwig and A.G. Gerards; *Thermochim. Acta* **28**, 121(1979).
- 9) C. Frondel; *Am. Mineral.* **28**, 521(1943).
- 10) E.M. Levin and R.S. Roth; *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **68A**, 197(1964).
- 11) H. Kodama and A. Watanabe; *J. Solid State Chem.* **56**, 225(1985).
- 12) H. Kodama, F. Izumi, and A. Watanabe; *J. Solid State Chem.* **36**, 349(1981).
- 13) J. Correia Neves, J.E. Lopes Nunes, Th. G. Sahama, M. Lehtinen, and O. von Knorring; *Rev. Cien. Geol. Ser. A7*, 1(1974).
- 14) H.A. Harwig; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **444**, 151(1978).
- 15) H.A. Harwig and J.W. Weenk; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **444**, 167(1978).
- 16) B.Z. Nurgaliev, T.F. Vasekina, A.E. Baron, B. A. Popovkin, and A.V. Novoselove; *Russ. J. Inorg. Chem.* **28**, 415(1983).

7. Bi-O-Cl系化合物の合成と電子顕微鏡観察

7.1 序 論

Bi_2O_3 - BiCl_3 系には五種類の間接化合物、 BiOCl 、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ ¹⁻⁴⁾の存在が報告されているが、 BiOCl を除いて、詳しいことは不明である。

本研究では、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ の合成を水熱法によって行う事を試みた。一般的に言って、金属元素の酸塩化物の高温での安定性はあまり高くないので、比較的低温で反応させることのできる水熱合成法はこれらの化合物の合成にとって、好都合であり、良い結果を期待できる。

水熱法によるビスマス酸塩化物の合成の最初の試みは、ソ連の研究者、Nurgalievら⁵⁾によってなされた。彼らは、 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ を出発原料として、 HCl 、 NH_4Cl 、 LiCl 、 KCl を溶媒として用いて400°Cで加熱反応させる簡単な実験を行ったが $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ は全く生成しなかった。

我々の研究では、水熱合成のほかに、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ の熱的安定性についても検討する。Nurgalievら⁵⁾によって報告された相図では、この化合物は室温から915°Cまで安定な相として描かれているが、これは疑問である。

育成したビスマス酸化物塩化物の結晶を走査型電子顕微鏡で観察する。さらに、高分解能電子顕微鏡を用いて観察し、結晶構造について多くの知見を得ることを試みた。この手法を金属酸化物塩化物へ応用する例は初めてである。

7.2 実 験

本研究においては、 Bi_2O_3 と BiOCl の混合粉末を出発原料として用い、溶媒には純水を用いた。実験の手順としては、まず出発原料を白金管(外径: 4mm, 長さ50mm)に入れ、さらに溶媒を入れた後、もれのないよう注意深く溶封した。そして、この溶封した白金管をさらに、これより大きめ(外径5mm, 長さ70mm)の白金管に入れてもう一度溶封をして万全を期した。この白金管を水熱合成装置

の压力容器に入れて加熱し、所定の時間を経た後、压力容器を冷水中に入れて反応生成物を急冷した。

$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ の等温安定性は、この試料を三重に封入した管中で等温加熱することによって調べられた。試料は白金管に二重に封入された上、最後に石英管に封入されるので、もれた場合には目で知ることができる。また、試料を封入する際には、白金管を押つぶして、余分な空気が出来るだけ残らないようにした。同様の方法で、 Bi_2O_3 と BiOCl をモル比1:2で混合した原料を等温加熱し、これらの結果から、化合物間の相対的な安定関係について考察した。

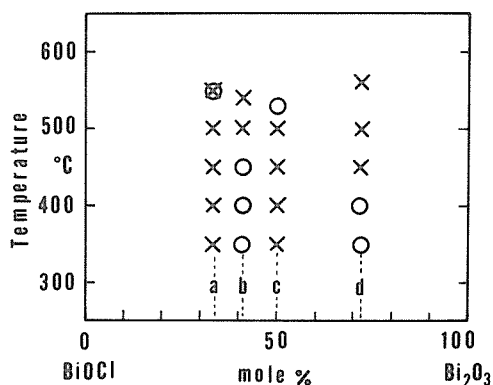


図7.1 符号、○又は×で表わした点は実験条件(それぞれの温度と出発物質の組成)を表している。記号a, b, c, dは各々、組成、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ に対応している。

生成物の同定は粉末X線回折法によって行った。結晶の観察はAkashi-130型SEMおよびHitachi-1250型EMを用いて行なった。高分解能電子顕微鏡の操作条件は以前に報告したのと同様である⁷⁾。

塩素が入っているため、試料の電子線照射に対する安定性が心配されたが、以外に安定であった。観察した格子像を解析するために、像のコントラストについて、コンピューター・シミュレーションも行なったが、その際、電子線の動力学的散乱を考慮に入れた⁸⁾。

7.3 実験結果と考察

図7.1に合成実験の結果を示す。○印は満足すべき結果を、×は不満足な結果を表わしている。

純粋な $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ は $350\sim 400^\circ\text{C}$ の範囲で生成する。生長した結晶は黄色の大変うすい板状(図7.2)であった。 450°C 以上の加熱では、となりの組成をもつ化合物、 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ が少量共生する。

純粋な $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ は 530°C でのみ生成した。この結晶は黄色の厚めの板状(図7.3)であった。これより低い温度では常に $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ が共生した。

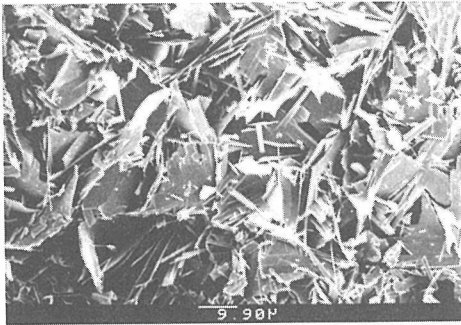


図7.2 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ のSEM像。

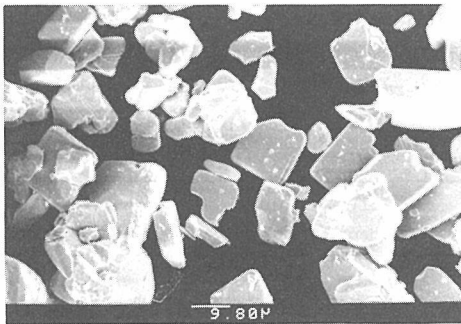


図7.3 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ のSEM像。

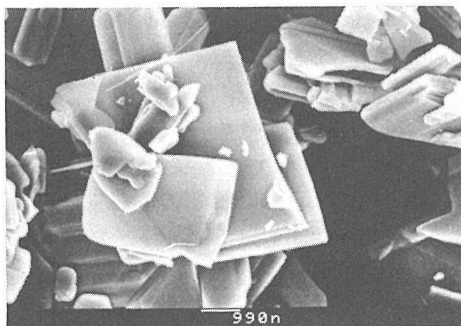


図7.4 $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ のSEM像。

純粋な $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ の結晶は温度範囲、 $350\sim 450^\circ\text{C}$ で得られた。これより高温では、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ や未同定の相が共生する。成長した結晶は黄色の板状結晶(図7.4)であった。

純粋の $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ は合成するのがむずかしい。出発原料として、 Bi_2O_3 と BiOCl をモル比、 $1:2$ で混合したものを用いたが、どの温度で加熱しても純粋な $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ は得られなかった。たとえば、 450°C 以下での主なる反応生成物は $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ と $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ の混合物であった。反応温度を上げると、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ の割合が増えるが、 530°C での実験でも $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ が生成物中に含まれていた。純粋の $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ が得られない理由を検討した結果、溶液中へ塩素イオンが溶け出すので不足し、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ の結晶化を妨げているかもしれないとの結論に達した。それ故、出発物質の組成が $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ に対して塩素過剰になるように調整して、再度実験を行った。 Bi_2O_3 と BiOCl のモル比が $1:2\sim 1:4$ の混合試料について調べたところ、モル比、 $1:2.025$ の混合物が最も良い結果を与えた。これを原料として 540°C で加熱したところ純粋な $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ の結晶が得られた。ただし、この結晶は温度にも敏感で、たとえこの組成でも、 500°C 以下の温度では純粋なものを得られない。

モル比 $1:x$ ($x>2.025$)の混合物を温度、 $350\sim 550^\circ\text{C}$ が加熱した場合には、反応生成物は BiOCl と $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ の混合物か、 BiOCl と $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ と $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ の混合物かであった。

これら一連の実験結果は $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ が安定に存在できる温度範囲と塩素イオンの濃度範囲が極めて狭いことを示している。

育成した $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 結晶は白い色で柱状(図7.5)である。その粉末X線回折のデータを表7.1に示

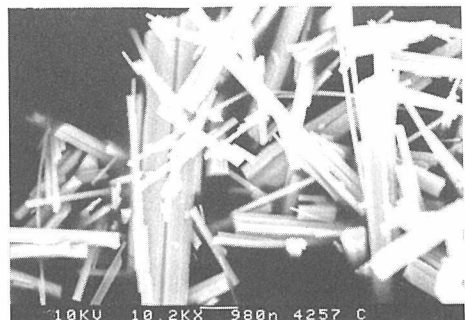


図7.5 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ のSEM像。

表7.1 Bi₄O₅Cl₂の粉末X線回折データ (CuK α)

hk ℓ	d _{cal} (Å)	d _{obs} (Å)	I _{obs}	I _{cal}
201	12.30	12.26	10	3
400, 301	10.13	10.10	10	9
202, 501	7.233	7.225	11	4
601	6.192	6.171	12	9
800, 602	5.066	5.052	7	11
403	4.600	4.59	10	3
211	3.691	3.704	19	2
410, 803	3.614	3.607	9	1
1200	3.378	3.365	62	100
604	3.359	3.345	100	55
1201	3.300	3.290	4	5
412, 611	3.275	3.273	6	2
810, 1301	3.075	3.078	3	4
413, 405	2.961	2.962	84	13
812, 1401	2.858	2.855	11	3
1203	2.826	2.837	9	8
613	2.814	2.818	8	8
1004	2.800	2.792	8	5
1011	2.754	2.756	43	7
214, 1402	2.712	2.716	24	5
813	2.642	2.643	17	4
106, 006	2.576	2.571	4	1
206	2.560	2.553	5	2
614, 306	2.536	2.526	8	4
1404	2.319	2.313	5	3
806	2.300	2.291	3	1
1014	2.268	2.268	2	1
1412	2.221	2.223	3	2
209	2.199	2.194	4	1

す。今まで純粋なBi₄O₅Cl₂が合成されなかったために、その実験値は無く、これが初めてのデータである。ただ、JCPDSカード⁹⁾には計算値が記載されているがこれはHopfgartenの単結晶の構造解析の結果(Orthorhombic, Pnma, a=40.531, b=3.8688, c=15.487 Å)に基づいて計算したものである。実験値と理論値は強度を除くと良く一致する。反射強度の不一致ははっきりしないが、1つの可能な説明としては結晶がb軸と平行な方向へ成長した柱状結晶で、粉碎するとb軸と平行な方向へ劈開することから、試料の配向性によるものとも考えられる。

柱状をしたBi₄O₅Cl₂の単結晶を成長方向と垂直な方向の面が出るようにかみそりで切り薄片を作った。(これは上述したように、割れにくい方向

なので大変むずかしい。)この薄片を試料として用いて高分解能電子顕微鏡で観察した像の一つが図7.6である。電子線はb軸と平行な方向から入射している。電子線回折パターンから格子パラメーターはa=40.5, c=15.5 Åと決定したが、これは前述の値とも良い一致を示している。

Hopfgartenのモデルに基づいて、Bi₄O₅Cl₂の格子像のシミュレーションを行ったが、結果は実写した写真(図7.6)の中に同じ倍率にして示してある。両者は極めて良い一致を示しており、このことから濃い黒点の配列がBi原子の投影された位置であることがわかる。計算を行った際の条件は次のとおりである。試料の厚み31 Å, 対物レンズの球面収差; 5mm, 焦点外れ量; 600 Å, 電圧やレンズ電流の不安定性に帰属する, 焦点のふらつき量; 150 Å, ビームの収束角; 8×10⁻⁴rad, 対物紋り; 逆空間で0.63 Å⁻¹。同様の計算は60 Åより薄いいくつかの厚みの試料について行った。その結果、試料の厚み31~50 Åのとき、Cl原子が像のコントラストに影響を与えたとの注目すべき結論に達した。これは動力学的な回折強度の変化と関係があるものと思われる。酸素原子はコントラストにほとんど影響を与えない。格子像のコントラストの詳細な解析については後日行う予定である。

Bi₄O₅Cl₂の等温加熱の結果を表7.2 aに示す。

表7.2 Bi₄O₅Cl₂およびBi₂O₃とBiOClの混合物の等温加熱実験。

Temperature		
Starting material	(°C)	Reaction products
(a)Bi ₄ O ₅ Cl ₂	800	Bi ₄ O ₅ Cl ₂
	840	Bi ₄ O ₅ Cl ₂ + BiOCl + Bi ₂₄ O ₃₁ Cl ₁₀
	860	Bi ₄ O ₅ Cl ₂ + BiOCl + Bi ₂₄ O ₃₁ Cl ₁₀
(b)Bi ₂ O ₃ + 2BiOCl	700	Bi ₂₄ O ₃₁ Cl ₁₀ + BiOCl
	840	Bi ₂₄ O ₃₁ Cl ₁₀ + BiOCl
	860	Bi ₂₄ O ₃₁ Cl ₁₀ + BiOCl + Bi ₄ O ₅ Cl ₂

840°C以上では、試料の一部がBi₂₄O₃₁Cl₁₀とBiOClとに分解した。800°C以下では分解が起らない。表7.2 bにはBi₂O₃とBiOClとの等温加熱の結果が示されており、840°C以下では、この混合物がBi₄O₅Cl₂に変わるのではなくて、Bi₂₄O₃₁Cl₁₀とBiOClの混合物へ変わっている。また、860°C以上の加熱では、出発物質はBi₂₄O₃₁Cl₁₀、BiOClおよびBi₄O₅

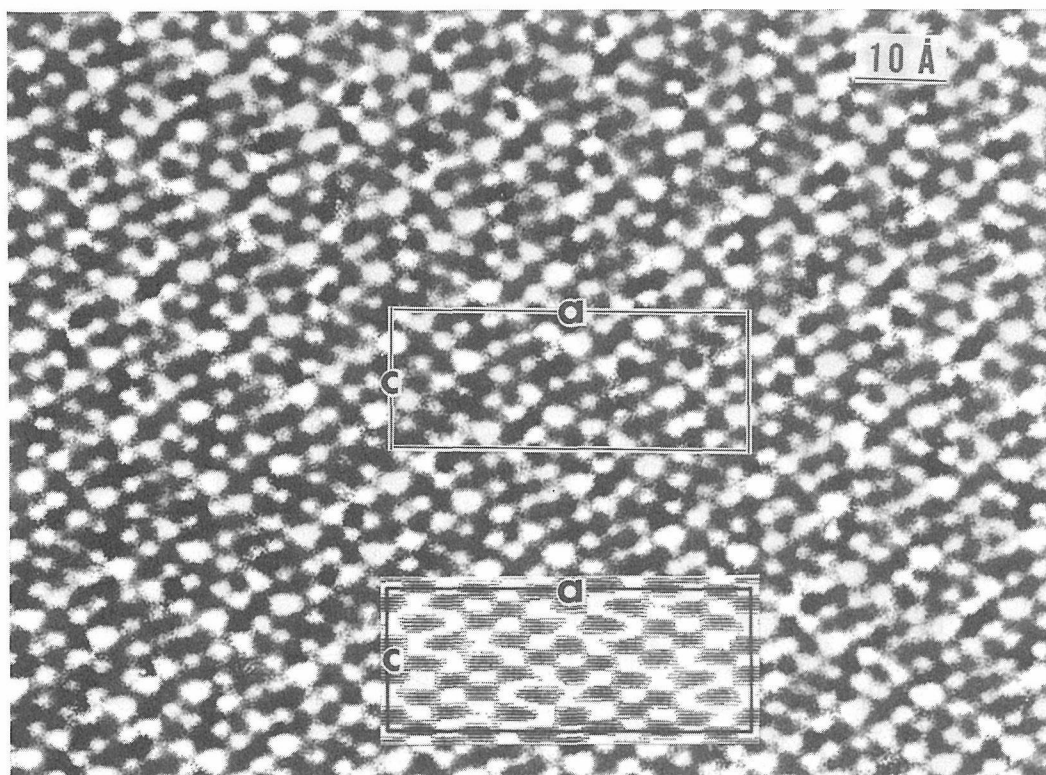


図7.6 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ の高分解能電子顕微鏡による結晶構造像と計算像。

Cl_2 の混合物に変化している。これらの結果から判断して、Nurgalievら¹⁾が報告しているような相図； $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ は室温から915°Cまで安定、には大きな疑問がある。

参考文献

- 1) B.Z. Nurgaliev, T.F. Vasekina, A.E. Baron, B. A. Popovkin, and A.V. Novoselova; *Russ. J. Inorg. Chem.* **28**,415(1983).
- 2) F. Hopfgarten; *Acta Crystallogr. B* **32**,2570(1976).
- 3) L.G. Sillen and M. Edstrand; *Z. Kristallogr.* **104**,178(1942).
- 4) B.Z. Nurgaliev, B.A. Popovkin, and S. YU. Stefanovich; *Russ. J. Inorg. Chem.* **28**,1252(1983).
- 5) B.Z. Nurgaliev, M.L. Barsukova, V.A. Kuznetsov, and B.A. Popovkin; *Russ. J. Inorg. Chem.* **30**,948(1985).
- 6) H. Kodama and A. Watanabe; *J. Solid State Chem.* **56**,225(1985).
- 7) S. Horiuchi; *Ultramicroscopy* **10**,229(1982).
- 8) J.M. Cowley and A.F. Moodie; *Acta Crystallogr.* **10**,609(1957).
- 9) JCPDS card, No. 29-236(1979), (Ref. D. Smith and Fausey, Annual Report to the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1977).

8. Bi_2O_3 - PbF_2 系における長周期構造

8.1 緒 言

1937年のSillénによる最初の研究以来、 Bi_2O_3 の多形に関して多くの論文が報告されている¹⁻³⁾。Bi-O 2 元系に関して、1) 低温安定型の α 相 (単斜晶系, $P2_1/c$, $a=5.85 \text{ \AA}$, $b=8.17 \text{ \AA}$, $c=7.51 \text{ \AA}$, $\beta=113.0^\circ$) を加熱すると 730°C で高温安定型の δ 相 (立方晶系, $\text{Pn}3\text{m}$, $a=5.525 \text{ \AA}$) に転移する。2) 冷却に際しては約 640°C で δ 相 $\rightarrow$ β 相 (正方晶系, $P4_2/c$, $a=7.742 \text{ \AA}$, $c=5.631 \text{ \AA}$)、さらに $620\sim 500^\circ\text{C}$ の間で β 相 $\rightarrow$ α 相の転移が生じる。したがって純粋なBi-O 2 元系においては δ および β 相は室温では得られない。3) 冷却速度が低いと $600\sim 400^\circ\text{C}$ の間で δ 相 $\rightarrow$ γ 相 (立方晶系, bcc , $a=10.27 \text{ \AA}$) の転移が生じることがある。

超イオン導電体として注目されている δ 相は各種添加物 (Y_2O_3 ⁴⁾, ThO_2 ⁵⁾, 希土類二三酸化物⁶⁾) を用いることにより室温に急冷凍結される (安定化とよぶ) ことが知られている。 β 相も添加物の助けを借りて室温で安定化される。例えば Sb_2O_3 ⁷⁾, ZrO_2 ⁸⁾等の添加により室温にもちきたされる。 Sb_2O_3 を含む Bi_2O_3 が徐冷されるならば β 相ではなく

γ 相が生じる⁹⁾。したがって、 δ 、 β および γ 相の安定化を支配する因子としては、添加物の種類 (イオン半径, 価数), 組成, 加熱温度, 冷却速度, 雰囲気等が挙げられる。

Bi_2O_3 多形の結晶構造は、互いに類似している。特に δ 相と β 相のそれはよく似ている。 δ 相では蛍石型構造 (立方晶系, $\text{Pn}3\text{m}$) の $8c$ ⁹⁾あるいは $32f$ ¹⁰⁾ 位置を酸素が3/4の確率で統計的に占有する (図8.1)。一方、 β 相の構造は歪蛍石型といわれるように、酸素位置は固定され、生じた酸素空孔が c 軸方向に伸びたトンネルを形成する (図8.2a¹¹⁾)。も

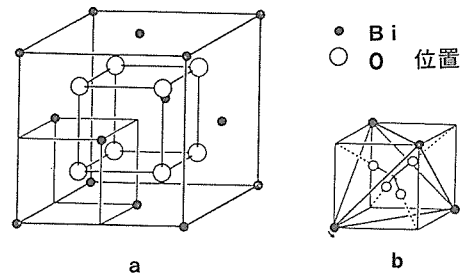


図8.1 Bi_2O_3 における δ 相の結晶構造。酸素は $8c$ 位置(a)あるいは $32f$ 位置(b)を占める。

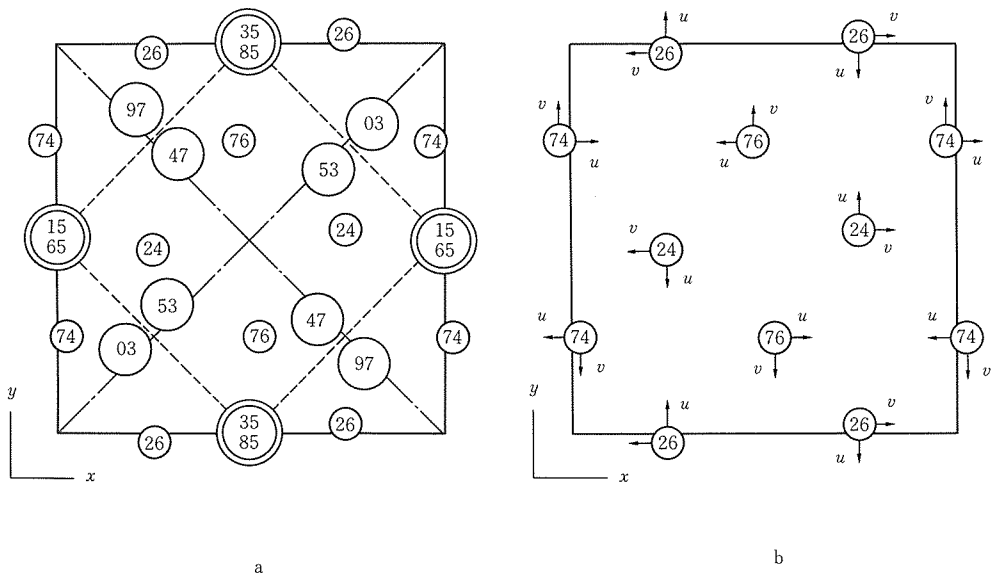


図8.2 Bi_2O_3 における β 相の結晶構造(a)。電子顕微鏡観察より推定されるBi原子の移動方向(b)。

し、5価の陽イオンが Bi^{3+} を置換固溶するならば、電気的中性を保つために、過剰な酸素がこのトンネルに収容されねばならないであろう。また、このような β 相は一度できれば、 α 相への転移が困難なために β 相のまま安定化されるであろう。事実、 Sb_2O_3 (4~10%) の添加により安定化された β 相では、 Sb^{3+} の50%以上が Sb^{5+} に変化していることが観察された⁷⁾。

本研究においては、弗素の添加の影響を調べた。 F^- の導入のためには PbF_2 を添加成分として採用した。その理由は β - PbF_2 は蛍石型構造を有し、イオン導電性が良好であり、したがって、 Bi_2O_3 と相と固溶し易いと考えられたからである。本研究では、以下に示すように、 Bi_2O_3 への PbF_2 添加に際して安定化される相の種類、構造を主として電子顕微鏡を用いて調べた^{12),13)}。

8.2 実験方法

α - Bi_2O_3 (純度99.9%) および β - PbF_2 (純度99.9%) の粉末を85:15のモル比で混合したものを白金管に封入した。これを800°Cで5hr加熱後水中に急冷した。X線粉末回折によれば、生成物は単相であることが判明した。これをさらに白金管に封入して400~250°Cで再加熱したところ、第2相が生成した。

これらの試料をめもの乳鉢上で軽く粉碎した。生じた結晶片をカーボンマイクログリッド上に分散・固定した後、1MV電子顕微鏡 (Hitachi-1250型) で検鏡した。別に、DTA測定を10°C/minの速度で行なった。

8.3 実験結果

8.3.1 相関係

急冷した試料のX線回折によれば、強い反射の多くは β 相 ($a = 7.68$, $c = 5.86 \text{ \AA}$) により指数付けされる (表8.1における試料A)。弱い反射は長周期構造の形成を示す。これについては後述する。表8.1の試料Bは400°Cにて72hr再加熱されたものであるが、 β 相のみならず他の相からの反射を与えた。後者は低温でのみ安定であるような第2相の形成によるものと考えられる。この再加熱に際して、地の β 相の c 値は5.86から5.72 Åへと著しく変るが、一方 a 値はほとんど不変である。同様の变化は250°Cで再加熱した試料においても観

表8.1 X線粉末回折より得られた格子面間隔(d)と強度(I)

試料A		β 相 ^p		試料B		β 相 ^q		第2相	
d_{obs} (Å)	I_{obs}	d_{cal} (Å)	hkl	d_{obs} (Å)	I_{obs}	d_{cal} (Å)	hkl	d_{cal} (Å)	hkl
5.40 ^r	0.2			3.46	1			3.46	300
3.21	20	3.21	021	3.18	15	3.18	021		
				3.09	2			3.09	0.0.12
				3.03	5			3.02	306
2.93	2	2.93	002	2.86	1.5	2.86	002		
2.71	6	2.71	220	2.71	4	2.71	220		
2.23	0.2	2.23	212						
				2.31	1.5			2.31	3.0.12
2.12	0.3	2.10	230						
				2.01	2			2.00	330
1.99	5	1.99	222	1.97	4	1.97	222		
1.92	3	1.92	040	1.92	2.5	1.92	040		

p: $a = 7.68 \text{ \AA}$, $c = 5.86 \text{ \AA}$

q: $a = 7.68 \text{ \AA}$, $c = 5.72 \text{ \AA}$

r: 不整合長周期構造による。

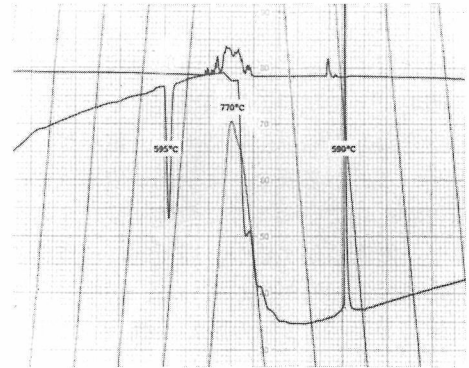


図8.3 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 15\% \text{PbF}_2$ 化合物のDTA曲線。

察された。

再加熱試料のDTA測定に際して、明瞭な吸熱ピークが加熱過程の約595°Cにて生じた。これは第2相の β 相への転移によるものであろう。冷却過程では約590°Cにて逆の転移が生じた (図8.3)。

図8.4 aは急冷試料の顕微鏡像である。像の様子は c 方向に直交して走る、不明瞭な帯状のものより成る。入射電子ビームが c 方向に垂直である場合には、これは急冷試料において常に観察される。このコントラストは主として格子歪によるものである。歪は後述する長周期構造の形成に関連して導入されると考えられる。

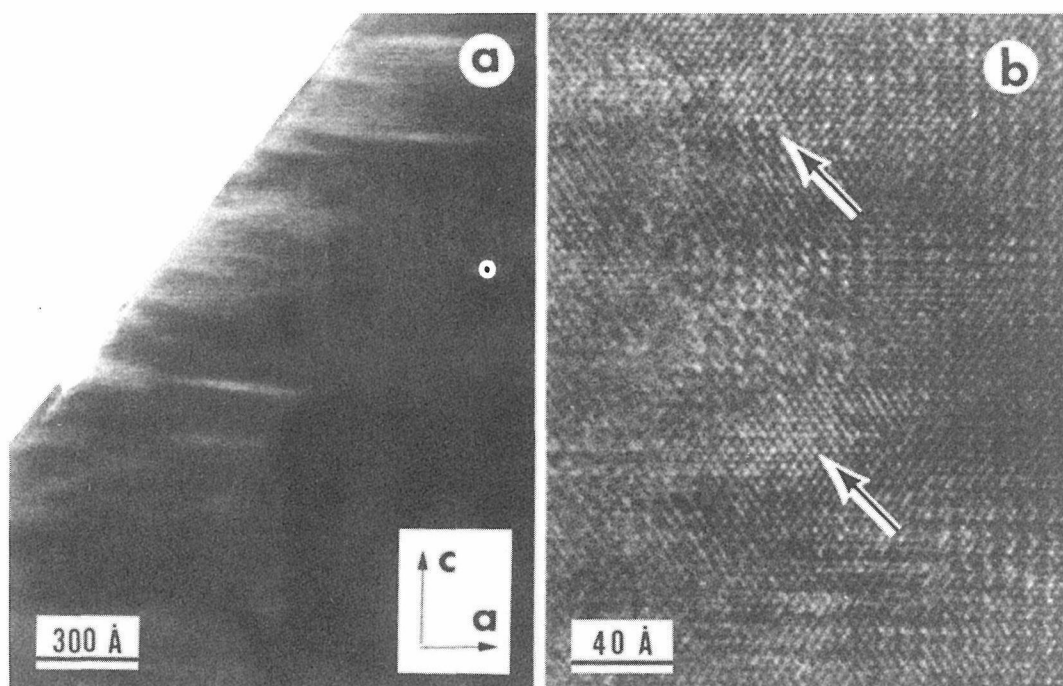


図8.4 800°Cから水中急冷した $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 15\%\text{PbF}_2$ の電顕像(a). 高強度の電子ビームにより損傷を受けた組織(b).

本試料は電子ビームによる照射に対して敏感である。照射による試料の損傷を避けるために、観察時の倍率は5万倍以下に抑えた。電子ビームの強度が高いことが必要な、より高い倍率下では像の模様は図8.4bに示すように急速に変化する。模様はより一層複雑化するが、局所的に白点あるいは黒点の単純な配列が生じている。図中矢印で示した、単純な模様は β 相の既知の構造¹⁴⁾によって解釈することができる。すなわち、黒点の一つの a 方向へ投影された陽イオンの位置を表す。結果的に、上のX線回折による結果と一致して、急冷試料における構造は β 相のそれと本質的に同じである、といえる。

再加熱に際して生じた第2相の試料を顕微鏡内で傾斜しながら、電子回折像を観察した。図8.5aおよびbは2つの例を示す。解析結果として、結晶は菱面体対称を有し、格子定数は $a=12.0\text{\AA}$ 、 $c=37.1\text{\AA}$ （六方晶系表示）である。図8.5cは第2相の顕微鏡である。劈開によって生じた、表面のステップが六角形の模様として見える。

再加熱試料中に残留する β 相は格子定数の著しい変化にもかかわらず、見かけ上の模様を変えない。すなわち、 c 方向に垂直な、不明瞭な帯状の

模様を呈する。

8.3.2 長周期構造

急冷試料から得られた電子回折像を図8.6aに示す。電子ビームは $hh\ell$ 晶帯軸に沿って入射している。 β 相によって指数付けできる反射の外に、余分の反射が c^* 軸上に生じている。後者は非整数位置を占めるから、incommensurate型の長周期構造が生じているといえる。これはいいかえれば一次元の変調構造であるから、四次元空間によって記述しなければならない^{14),15)}。すなわち、もし従来の β 相からの基本反射を $h_1a^*+h_2b^*+h_3c^*=h$ とくなくれば、後者による衛星反射は $h+h_4k$ として記述される。ここで、 h_1, h_2, h_3, h_4 はいずれも整数である。 $k=k=\alpha c^*$ によって変調構造と結ばれる。ここで $1/|k|$ は波長である。本件では $\alpha=0.34\pm 0.01$ と測定される。図8.6bは $h_1\sim h_4$ を用いての図aの各反射の指数を表す。非常に弱い衛星反射は二重回折によるものである。

試料を顕微鏡内で傾斜すると、長周期構造の反射は回折像における配列を変える。しかし、いかなる場合も α の値は不変である。

再加熱試料における残留 β 相は図6cの回折像を与える。これは図aとよく似ているが、衛星反射の

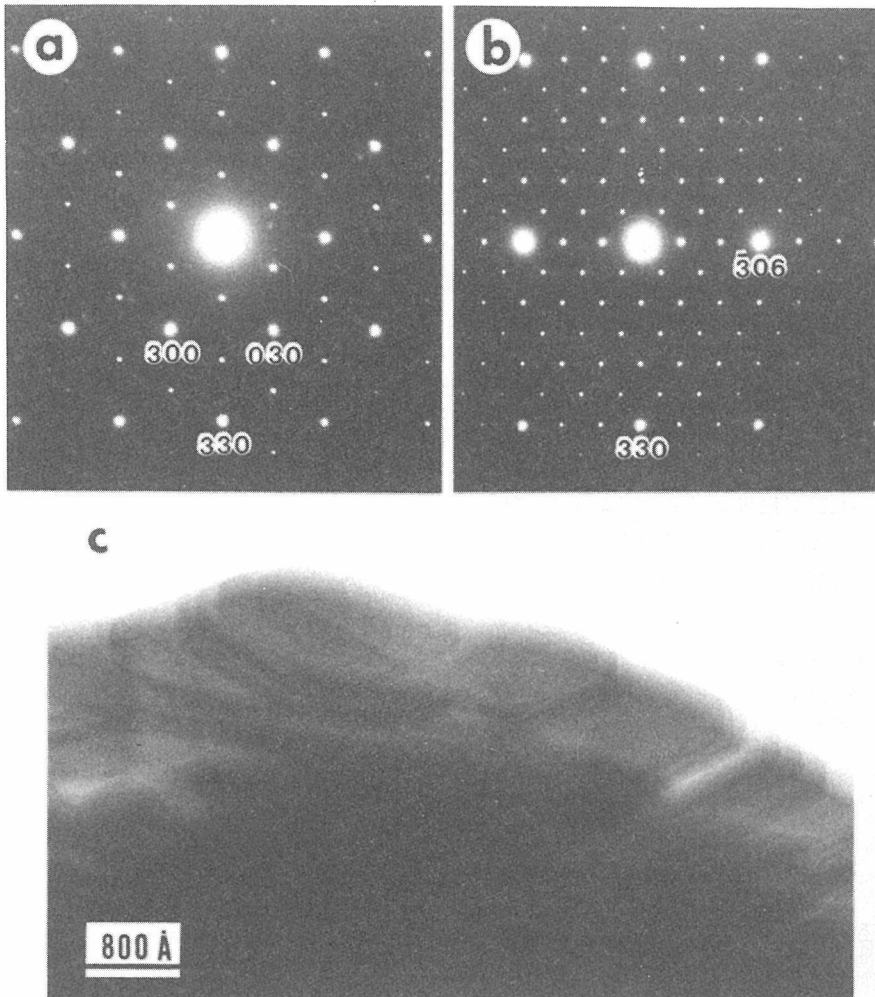


図8.5 再加熱中に生じた第2相. 電子ビームをhk0晶帯軸に沿って入射させた場合の電子回折像(a). 330軸の周りに約30°回転させた後の回折像(b). 劈開による六角形模様を示す電顕像(c).

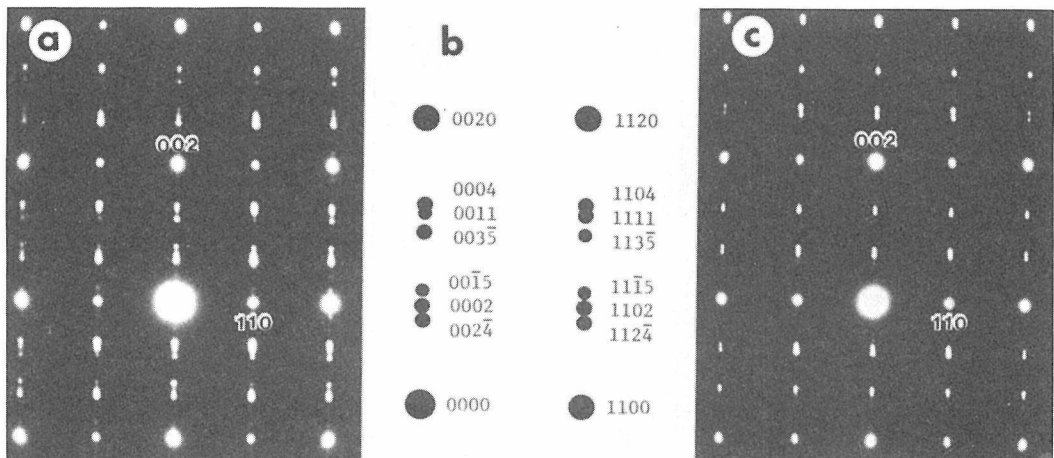


図8.6 変調構造を持つ β 相からの電子回折像, 800°Cから急冷した試料の場合 (a). さらに400°Cで再加熱した場合(c). aの4次元指数づけ(b).

位置が少し異っている。400および250°Cのいずれの再加熱試料に対しても $\alpha=0.37\pm0.01$ と測定される。

8.3.3 第2相の析出

再加熱に際しての β 相の格子定数の変化は化学組成における変化を想定すれば説明できる。この観点から Bi_2O_3 と PbF_2 との混合比を5%きざみで変えたいくつかの試料を800°C加熱後急冷によって合成した。出発組成が95% Bi_2O_3 ・5% PbF_2 の場合に得られた β 相の格子定数は上述の再加熱試料のそれとほぼ一致した。

Bi_2O_3 - PbF_2 系に関する相図はこれまでに報告されていない。しかし、化学組成における大きな変化は第2相の出現が相分離によっていることを示唆する。すなわち、第2相は低温領域でのみ出現し、残留 β 相内におけるよりも PbF_2 の濃度が高いと考えられる。

試料を800°Cから徐冷するならば、残留 β 相と共に第2相が常に発生する。この事実は上の相分離の発生を仮定することによって説明される。

局所的にはあるが、c方向に伸びた小さな析出物が再加熱試料の残留 β 相内に観察された(図8.7a)。電子ビームの強度を強くすると、図bおよびcのように変化した。図bでは析出物は僅かに明

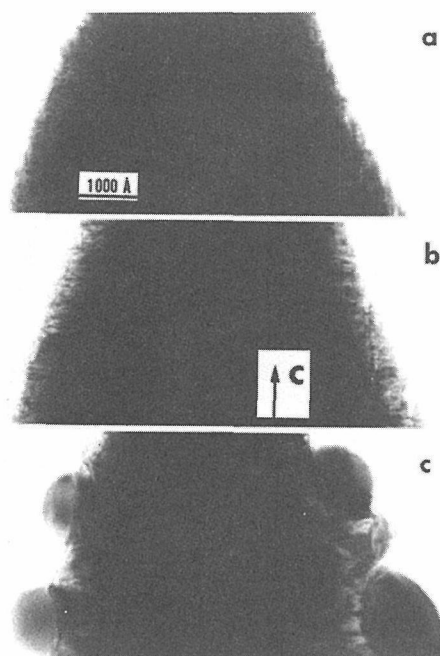


図8.7 電子ビーム照射下での β 相地の組織変化。初期段階(a)。析出物のコントラストの鮮鋭化(b)。および、小さい粒の生成(c)。

瞭になった。図cでは新しい粒が発生し、一方伸びた析出物は消失した。新粒からの回折像は上述の第2相からのもの(図5aおよびb)とは一致しない。これらの一連の観察により、析出物は準安定であり、安定相に先だって形成される、ことが判明した。

析出物をより明瞭に観察するために、次のような付加的な熱処理を行った。すなわち、再加熱試料をさらに700°Cで24hr加熱後水中に急冷した。この熱処理により、不明瞭な帯状組織が β 相より消えた。そのような試料を次に400あるいは250°Cで加熱した。図8.8aは400°Cにて72hr加熱された試料の顕微鏡像である。棒状の析出物がc軸方向に伸びている。

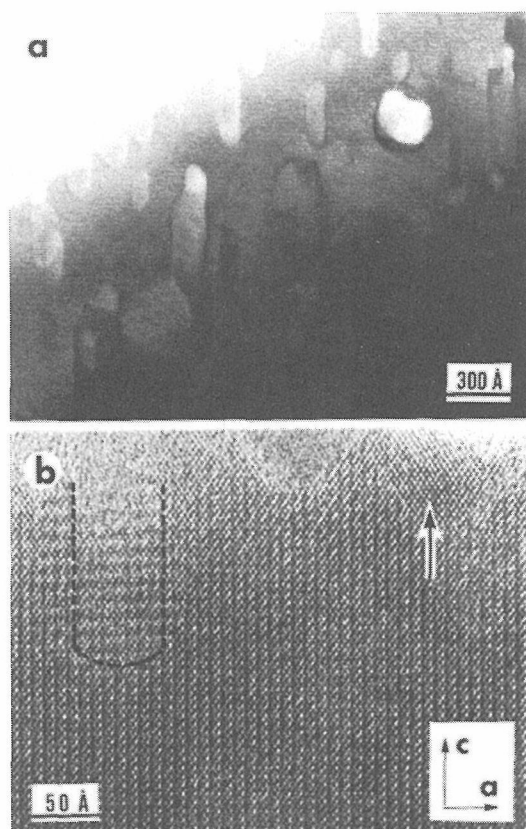


図8.8 400°C再加熱時に生じる棒状析出物(a)。析出物(点線)を含む β 相の高倍率像(b)。

図8.8bは β 相の格子像である。電子ビームは[100]方向から入射している。 β 相の地には棒状析出物が含まれている。析出物の内部にはMoiré模様が弱く生じているが、他には何の模様も見えない。

い。このことは地と析出物との間には格子面間隔の差のみが存在することを意味する。格子面間隔における微少な変化は化学組成におけるそれと関係づけられる。地の像コントラストは既知の構造¹¹⁾から期待されるものと似ている。一方、矢印で示した部分には電子線損傷が生じており、模様は単純化している。

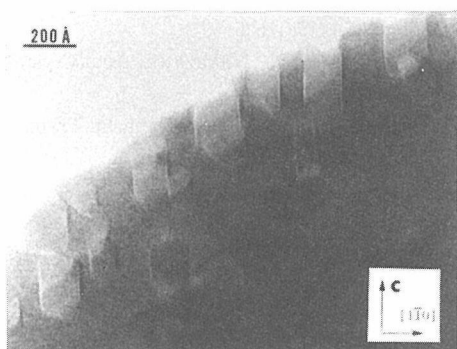


図8.9 250°C再加熱中に生じるGP帯状析出物。

析出物の形態は再加熱温度に依存する。図8.9には250°Cにて120hr加熱後に生じた析出物を示す。この場合電子ビームは hhl 晶帯軸にほぼ平行に入射している。析出は $\{110\}$ 面に沿って生じている。晶癖面の多くが対を形成している。格子縞の像強度はAl-Cu合金におけるG.P.帯のそれ¹⁶⁾とよく似ている。このことはPbおよび/あるいはFの偏析に関係する格子歪に起因して像コントラストが生じていることを示唆する。隣り合う晶癖面の歪場の間の相互作用がかなり強いために、対となって発生するのであろう。回折像上には $\langle 110 \rangle$ 方向すなわち晶癖面に垂直な方向への弱い回折線が観察された。

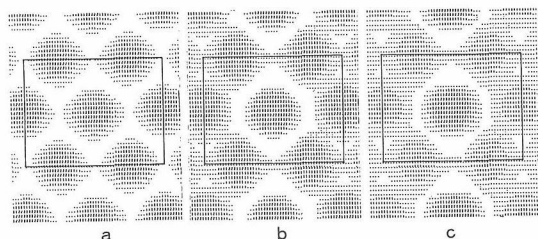


図8.10 β 相の電顕像の計算機シミュレーション。結晶の厚み：7.7 Å (a), 31 Å (b) および 54 Å (c)。

8.4 結果の検討

緒言にて述べたように、 Sb_2O_3 の添加により β 相が安定化するのには、過剰の酸素イオンが β 相構造のトンネルの中に入りこみ、結果として、 β 相から α 相への転移が抑制されるためである、と考えられる。本研究の場合にも、少量とはいえ酸素あるいは弗素イオンが過剰となる。これらもおそらく β 相構造のトンネルに収容されることになり、結果的に β 相が室温に安定化されるのであろう。

過剰の酸素あるいは弗素イオンの規則的配列が長周期構造の形成に関係しているにちがいない。 β 相が強い電子ビームで照射される時、格子間の O^{2-} あるいは F^- は容易に位置をずらされるか、あるいは、はじき出されるであろう。結果的に、少なくとも局所的に、いかなる長周期構造をも所有しない構造が生じる。これは照射後に長周期反射の強度が減少するという事実によって裏付けられる¹²⁾。

構造変調の波長は $1/|\mathbf{k}| = c/\alpha$ によって表される。この値は不明瞭な帯状組織の見かけ上の巾(100~300 Å)よりもずっと小さい。このことは図8.4aの像は構造の変調を直接的には反映していないことを意味する。これに対する一つの可能な説明としては、図8.4aの結晶は本写真を撮影する過程で既に弱い損傷を受けており、このために、帯状組織はその際発生した歪場を主として反映したものである、ということである。

β 相の格子像を計算機シミュレーションにより検討した。まず、図8.8bにおいて、電子線損傷を受けた領域(矢印部)の模様は既知の構造に基づく計算像によく一致する(図8.10a)。一方、損傷を受けていない領域では、実際の像と計算機との間に僅かな、しかし明らかな差異が認められる。この問題を解決するために、 β 相の構造を変形を考慮しなければならない。一つの案は図8.2bに示したような原子位置の変位である。このような変形は対称性を低下させる。図8.10bおよびcはずれ量を大きくしながら計算した結果である。cの場合に実際の像に近づいている。

参考文献

- 1) L.G. Sillén: Ark. Kemi. Mineral Geol. 12 A (1937) 1.

- 2) H.A. Harwig: *Z. anorg. allg. Chem.* **444**(1978)151.
- 3) 宮山勝, 高田雅介, 柳田博明: 窯業協会誌, 87(1979) 536.
- 4) T. Takahashi, H. Iwahara & Y. Nagai: *J. Appl. Electrochem.* **2**(1972)97.
- 5) F. Hund: *Z. anorg. allg. Chem.* **333**(1964)248.
- 6) H.T. Cahen, T.G.M. Van DenBelt, J.H.W. DeWit & G.H.J. Broers: *Solid State Ionics*: 1(1980) 411.
- 7) M. Miyayama, H. Terada & H. Yanagida: *J. Am. Ceram. Soc.* **64**(1981)C-19.
- 8) M. Miyayama, S. Katsuta, Y. Suenaga & H. Yanagida: *J. Am. Ceram. Soc.* **66**(1983)585.
- 9) G. Gattow & H. Schröder: *Z. anorg. allg. Chem.* **328**(1964)44.
- 10) B.T.M. Wills: *Acta Crystallog.* **18**(1965)75.
- 11) B. Aurivillius & G. Malmros: *Trans. R. Inst. Technol. Stockholm*, **291**(1972)545.
- 12) S. Horiuchi & K. Uchida: *J. Am. Ceram. Soc.* **68** (1985)c-220.
- 13) S. Horiuchi, F. Izumi, T. Mitsuhashi, K. Uchida, T. Shimomura & K. Ogasahara: *J. Solid State Chem.* **74**, 247(1988).
- 14) P.M. DeWolf, T. Janssen & A. Janner: *Acta Crystallog.* **37A**(1981)625.
- 15) A. Yamamoto & H. Nakazawa: *Acta Crystallog.* **38A**(1982)79.
- 16) T. Sato, Y. Kojima & T. Takahashi: *Trans. Jpn. Inst. Metals*, **6**(1983)386.

9. Bi系高温超電導体の変調構造

9.1 はじめに

ビスマスを主要元素とする超電導体酸化物が存在することは、1987年に青山学院大の秋光等やフランスのグループ^{1,2)}がBi-Sr-Cu-O系で示していたが、Tcは10K前後で大きな注目を得るにはいたらなかった。ところが1988年始めに、金属材料技術研究所の前田等³⁾のグループは、この系にさらにカルシウムを追加したBi-Sr-Ca-Cu-O系で新しい高Tc超電導体酸化物を見出した。彼等によれば、この系には少なくとも二つの相があり、一方が高Tc相(Tc=105K)で、もう一方が低Tc相(=75K)とされた。我々はこの二つの相について高分解能電子顕微鏡及び分析電子顕微鏡を用いて、結晶構造ならびに組成の解析を試みた。ここでは主にTcが75-80Kの低Tc相の解析結果を述べる⁴⁻⁶⁾。なお試料は金材技研より提供されたものである。

9.2 実 験

焼結体試料をメノウ乳鉢上で軽く粉碎し、四塩化炭素液中に分散させその一滴をカーボン・マイクログリッド上に落すことによって、カーボン膜上に結晶片をまんべんなく分散させた。なおカーボン膜を保持するための3mmφのグリッドには通常の銅製のものではなくニッケル製を用いた。これは試料自身が銅を主要元素として含むため、銅グリッドをもちいるとEDX法による組成分析において試料からの銅の信号とグリッドからの信号が重なってしまうためである。組成分析は400KV分析電子顕微鏡(JEM-4000FX)を、また高分解能電子顕微鏡観察は400KV高分解能電子顕微鏡(JEM-4000EX)を用いた。

9.3 結果および考察

9.3.1 組成分析

図9.1にビスマス系超電導体からのEDXスペクトルを示す。ニッケル線は支持用グリッドからのものである。(a)は低Tc相からのもので(b)は高Tc相からのものである。明らかに高Tc相はカル

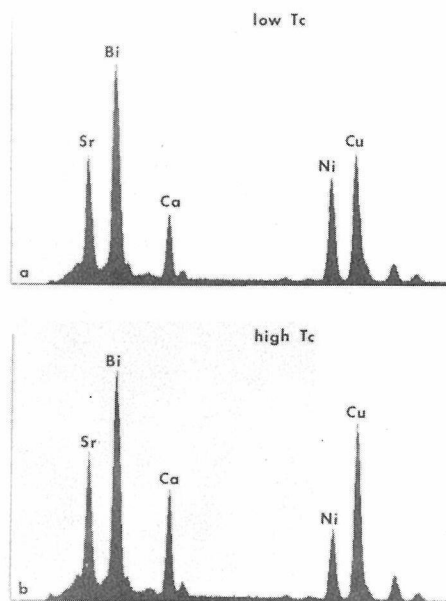


図9.1 ビスマス系超電導酸化物のEDXスペクトル

シウムと銅を多く含んでいる。低Tc相の組成について我々は当初 $\text{Bi}_4(\text{Sr}, \text{Ca})_5\text{Cu}_4\text{O}_y$ としたが、その後の種々の研究グループからの報告を考慮すると、 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($y=8+\alpha$) とするのが良いと思われる。これに対して高Tc相は $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=10+\alpha$) と考えられる。

9.3.2 高分解能電顕観察

低Tc相からの電子線回折パターンを図9.2(a)-(d)に示す。これらの回折像より格子定数は $a=5.4$, $b=27$ & $c=30.8\text{\AA}$ (斜方晶系) と決定される。b軸方向では強い回折点はa軸長と同じく約 $5.4\text{\AA}$ であるが、上記の $27\text{\AA}$ の周期はこれの約4.8倍である。ただし回折点の指数は近似的に5倍の長周期を仮定して付けている。即ち本結晶はb軸方向に非整数の長周期構造を有している。この長周期構造による衛星反射は(a)の a^*b^* 及び(c)の b^*c^* 回折パターンに観察される。一方残りの二つのパターンでは衛星反射は励起されていない。このことから我々は(d)の回折像を与える方位の高分解能電顕像から結晶の平均構造を、一方(c)の回

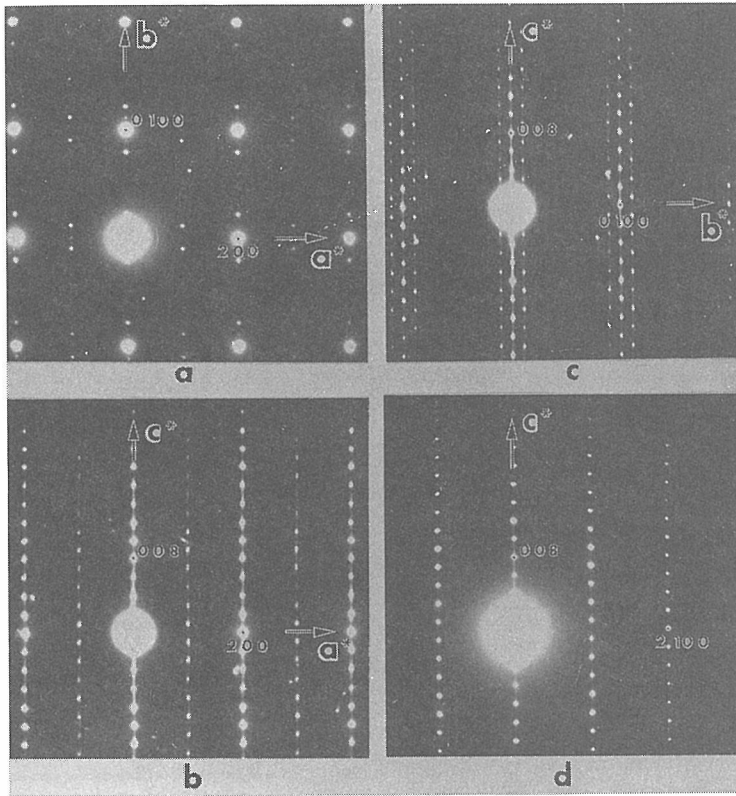


図9.2 ビスマス系超電導酸化物の電子線回折像

折像に対応する方位の高分解能電顕から長周期構造を直接観察することを試みた。

図9.3は電子線を $[510]$ 方向に入射させて、図9.2(d)の回折像が形成される条件下で得られた

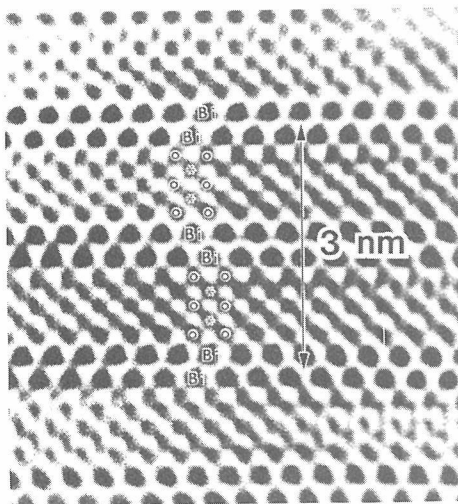


図9.3 低Tc相の平均構造の高分解能電顕像、結晶の $[510]$ 方向へ投影

高分解能電子顕微鏡像である。結晶構造を構成する各層の積層関係がこの写真から明瞭に読み取られる。最も強い黒点はビスマス原子に対応すると考えられる。二列のビスマス面がジグザグに配列していることから、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ と類似の Bi_2O_2 層が構造の基本単位となっていることが推定される。ビスマス層間の距離は約 $15\text{\AA}$ ($\approx c/2$)である。この間には弱い黒点が5列(○印が3列及び*印が2列)観察される。本結晶の化学組成から $(\text{Sr}+\text{Ca}):\text{Cu}$ が3:2であることから、○印がSrないしCaで、*印がCuであると考えられる。こうした基本構造はX線解析でも既に提唱されている⁷⁾。ただし Bi_2O_2 層近傍での酸素の配置については議論の余地が残されているが、この問題は次に述べる長周期構造(変調構造)と密接に関連している。

図9.4は電子線を $[100]$ 方向に入射させて、図9.2(c)の回折像が形成される条件下で得られた高分解能電子顕微鏡像である。ここで注目すべきことは本来上下にまっすぐであるべき $(0,10,0)$ 格子面(平均 $2.7\text{\AA}$ 間隔)が曲っていることであ

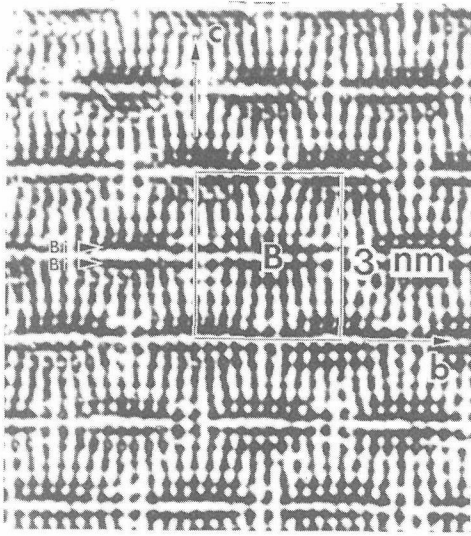


図9.4 低Tc相の平均構造の高分解能電顕像。結晶の[100]方向へ投影。

る、また Bi_2O_2 層を見ると、ビスマス位置がb軸方向に互につまった領域(B)と逆に広がった領域が交互に繰り返していることが分かる。ビスマスのつまった領域はa軸方向にバンド状に伸びている。このために、我々はビスマスのつまった領域をビスマス濃縮帯(Bi-concentrated band)と、一方、広がった領域をビスマス希薄帯(Bi-deficient band)となづけた。ビスマス濃縮帯はb軸方向に $2.7\text{\AA}$ の(0,10,0)格子面9又は10枚のの間隔で繰り返している。電子回折で $5.4\text{\AA}$ の4.8倍の非整数周期が観測されるということは、平均的には $2.7\text{\AA}$ 格子面9.6枚が繰り返し周期であることを示す。これは見方を変えれば、 $5.4\text{\AA}$ の大きさのsubcellが5個並んでsupercellをつくり、局所的にsubcell 4個分のsupercellが混入している、といえる。図9.5にビスマス濃縮帯の配列の模式図を示す。

9.3.3 構造解析

非整数型(incommensurate)の変調構造(不整合構造ともいう)は正確には多次元構造解析法によらねばならない⁸⁾。しかし、そのために必要なX線あるいは中性子線による回折強度の精密測定が為されていない。その理由は本結晶の良質な単結晶が未だ得られていないからである。

次善の策として、我々は電顕像の強度の計算機シミュレーションによる方法による構造解析を試みた。前項で述べたように、本結晶の構造は主と

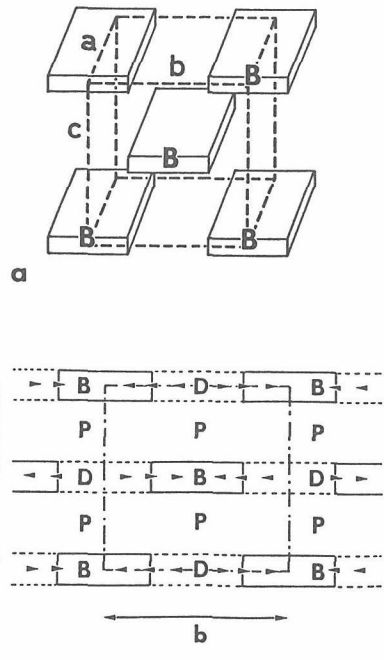


図9.5 超電導体結晶におけるBi濃縮帯の模式図。(a)立体図、(b)bc断面図

してb軸方向への5倍の大きさのsupercellによって構成されており、さらに局部的に4倍の大きさのものが混入することによって変調構造が形成される。したがって、第一近似として、5倍のsupercellについて構造解析を行った⁹⁾。

高分解能電顕像の計算機シミュレーションによる構造解析は一般に次の手順を通して為される(図9.6)。(1)高分解能のコントラストを見て直感的に原子配列を読みとり、仮の構造モデルを組む。ここでは通常重い金属原子のみを考慮する。(2)本モデルについて電子計算機を用いて像強度を求め、結果を表示させる。(3)このようにして得た計算像を実際の像と比較する。一致しない部分があれば(1)のモデルの一部を修正し、それに基づいて再び(2)の計算を行う。このような過程を、計算像と実際の像が一致するまでくり返して行う。ただし、(2)において、電子顕微鏡のレンズ収差などの光学定数が既知であることが前提条件であり、これは予め別の実験で求めておかねばならない。

上のような過程を経て得られた結果を図9.7および9.8に示す。図9.7(a)は得られた多くの計算像のうちで実際の像に最も近いものを、電顕像に同じ倍率ではめこんだものである。この計算像を

表9. 1 図8. 7 における計算像を与える，金属イオンの座標および占有率

	cation		x	y	z	occupation
Bi	1 (4 C)	3/4	0.0	0.056	1.0	
	2 (8 g)	1/4	0.09	0.056	1.0	
	3 (8 g)	3/4	0.18	0.054	1.0	
	4 (8 g)	1/4	0.28	0.052	1.0	
	5 (8 g)	3/4	0.39	0.05	0.6 (Sr 0.4)	
	6 (4 C)	1/4	0.5	0.05	0.6 (Sr 0.4)	
Sr	1 (4 c)	1/4	0.0	0.14	0.8 (Bi 0.2)	
	2 (8 g)	3/4	0.093	0.13 ₇	0.8 (Bi 0.2)	
	3 (8 g)	1/4	0.19	0.13 ₃	0.8 (Bi 0.2)	
	4 (8 g)	3/4	0.29	0.13	0.9 (Bi 0.1)	
Ca	1 (4 c)	1/4	0.0	0.26 ₅	0.7 (Sr 0.3)	
	2 (8 g)	3/4	0.1	0.26	0.7 (Sr 0.3)	
	3 (8 g)	1/4	0.2	0.25 ₅	0.7 (Sr 0.3)	
	4 (8 g)	1/4	0.39	0.12 ₅	1.0	
	5 (4 c)	3/4	0.5	0.12 ₅	1.0	
Cu	1 (4 c)	3/4	0.0	0.21 ₅	1.0	
	2 (8 g)	1/4	0.095	0.20 ₇	1.0	
	3 (8 g)	3/4	0.19	0.19 ₈	1.0	
	4 (8 g)	1/4	0.29	0.19	1.0	
	5 (8 g)	3/4	0.39 ₅	0.18 ₅	1.0	
	6 (4 c)	1/4	0.5	0.18	1.0	

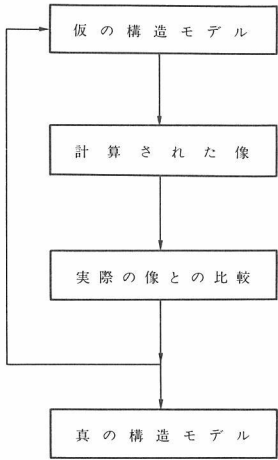


図9. 6 高分解能電子顕微鏡像の計算機シミュレーションによる構造解析法

与える構造はモデル図として図9. 8 のように表される。ここにおける金属原子の座標および占有率

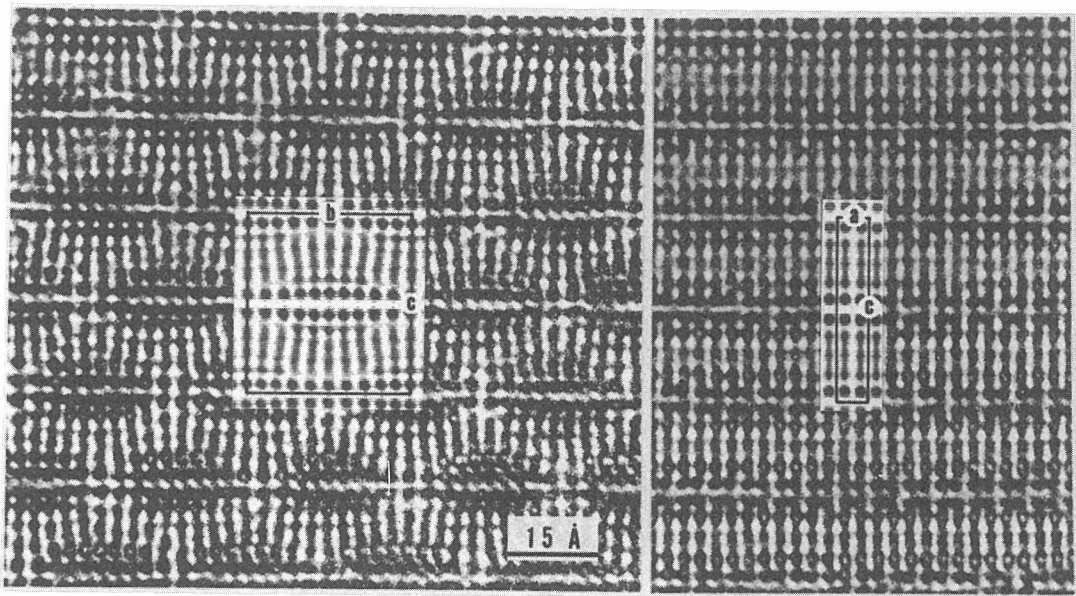


図9. 7 Bi₂(Sr,Ca)₃Cu₂O_{8.2}結晶の高分解能電顕像および計算機シミュレーション像。電子線の入射方向は[100]方向(a)および [010] 方向(b)。加速電圧：400KV，対物レンズの球面収差係数：1.2mm，不足焦点値：450Å，焦点のぼけ値：70Å，照射角：8×10⁻⁴rad，結晶の厚み：27Å

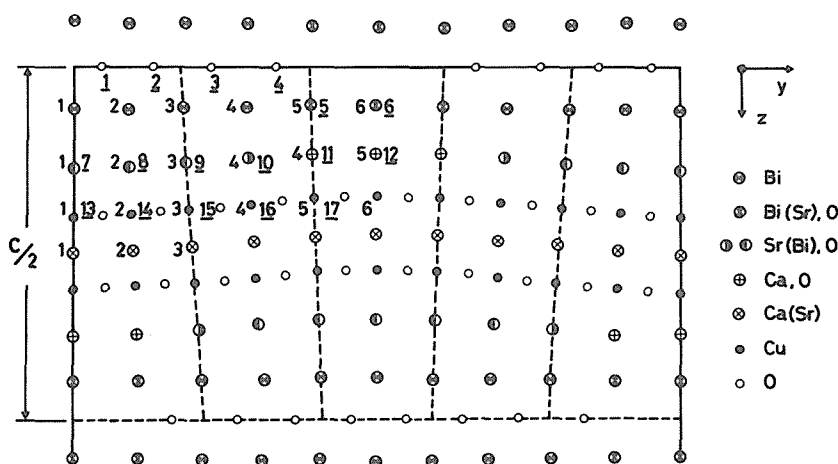


図9.8 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8.2}$ の結晶構造. 実線はsupercellを, 破線はsubcellを表す. 下線付の数は酸素位置を示す.

の値は表9.1に示される.

図9.7(b)は電子線がb軸方向に入射した場合について, 上の構造モデルに基づく計算像である. 実際の像とよく一致している. このことは図9.8の構造モデルが正しいことを裏づける.

図9.3に関連して得られたsubcellの構造と較べて, 図9.8の構造は次の点で特長的である. (1) Bi_2O_2 層のBi濃縮帯ではBiの占有率は100%であるが, 一方, Bi希薄帯ではBi位置の約40%がSrで

統計的に置換されている. (2)ペロブスカイト層ではBi濃縮帯近傍におけるSr位置は20~10%だけBiにより置換される. 一方, Bi希薄帯近傍では100%Caによって占有されている. (3)中央のCa面には酸素は無く, 約30%Srによって置換されている. (4)対称性として空間群はAmmaである.

以上で求められた金属イオンの位置に基づいて, 対称性とイオン間距離を考慮して, 酸素イオンの位置を推定することができる. 表9.2はそのよう

表9.2 表9.1の金属イオンの座標から推定される酸素イオンの座標.

position	x	y	z
0 1 (8 e)	0.0	0.045	0.0
2 (8 e)	0.0	0.13 ₅	0.0
3 (8 e)	0.0	0.23 ₅	0.0
4 (8 e)	0.0	0.33 ₅	0.0
5 (8 e)	1/4	0.39	0.05
6 (4 c)	3/4	0.5	0.05
7 (4 c)	3/4	0.0	0.14 ₅
8 (8 g)	1/4	0.09 ₃	0.14
9 (8 g)	3/4	0.19	0.13 ₅
10 (8 g)	1/4	0.29	0.13
11 (8 g)	3/4	0.39 ₅	0.12 ₅
12 (4 c)	1/4	0.5	0.12 ₅
13 (16 h)	0.0	0.047	0.21 ₅
14 (16 h)	0.0	0.14	0.21
15 (16 h)	0.0	0.24	0.20
16 (16 h)	0.0	0.34	0.19 ₅
17 (16 h)	0.0	0.45	0.19

表9.3 表9.1および9.2における金属イオンおよび酸素イオンの間の距離.

cation	oxygen	distance(Å)
Bi	0 1	2.5 ₀
	1	2.7 ₄
	6	2.9 ₇
	6	2.7 ₀
Sr	12	2.3 ₁
	1	2.7 ₀
Ca	0 7	2.7 ₀
	8	2.5 ₁
	1	2.5 ₁
Cu	1	2.4 ₁
	5	2.8 ₄
	5	2.7 ₀
	12	2.7 ₀
Cu	0 7	2.1 ₆
	13	1.8 ₅
	17	1.6 ₉
	17	1.93 ₃

にして得られた酸素イオンの座標を、表9.3は金属イオンと酸素イオンとの距離の計算結果の代表値を示す。

酸素イオンを考慮した場合も計算像は図9.7のものほとんど変らない。得られた構造モデルによれば、組成は $\text{Bi}_{20}\text{Sr}_{17}\text{Ca}_{13}\text{Cu}_{20}\text{O}_{82}$ ($=\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8.2}$)である。

参 考 文 献

- 1) J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa and H. Fujiki: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L2080(1987).
- 2) C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Grandin, F. Deslands, J. Provost and B. Raveau: Z. Phys. B**68**,421(1987).
- 3) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L209(1988).
- 4) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka and S. Horiuchi: *ibid.* **27**, L361(1988).
- 5) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka and S. Horiuchi: *ibid.* **27**, L372(1988).
- 6) S. Horiuchi, H. Maeda, Y. Tanaka and Y. Matsui: *ibid.* **27**, No. 7(1988).
- 7) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, F. Izumi, M. Onoda, Y. Matsui, K. Kosuda, S. Takekawa and K. Kato: *ibid.* **27**, L365(1988).
- 8) M. Onoda, A. Yamamoto, E. Takayama-Muromachi and S. Takekawa: *ibid.* **27**,833(1988).

10. 高分解能粉末中性子回折による構造解析

10.1 高分解能TOF中性子回折装置

10.1.1 HRP建設の経緯

1960年代の後半に考案されたリートベルト法¹⁾は、粉末回折パターンからできるだけ多くの情報を収集し、精度の高い構造パラメーター——原子座標、熱振動パラメーターおよび占有率——をえることを可能にした画期的な構造精密化法である。当初は中性子回折データだけを対象としていたが、1970年代の後半に入ると、はるかにポピュラーなX線回折データにも適用されはじめ、現在では多結晶体そのものの構造を調べる強力な手段として確固たる地位を築いている。

粉末回折データをリートベルト法で解析するには、ピークどうしの重なりを最小限に減らすことが望ましい。X線回折の場合は、ビームの平行性がきわめて高い放射光(SR)を利用すれば、容易にこの目的を達成できる²⁾。一方、高分解能の粉末中性子回折パターンを十分な強度とS/N比を確保しつつ実用時間内に測定するには、高出力の研究用原子炉や強パルス中性子源から発生する高強度の中性子ビームが必要となる。このため最近ではアメリカやヨーロッパにおいて、強力中性子源を利用した高分解能粉末回折装置が競って建設されるようになった。このような高分解能の回折計が稼働している代表的な研究所としてはラウエ・ランジュバン研究所(原子炉)、アルゴンヌ国立研究所(パルス中性子源)、ラザフォード・アップルトン研究所(パルス中性子源)を挙げることができる。一方、日本ではつい最近まで日本原子力研究所と京都大学原子炉実験所で分解能の低い粉末中性子回折装置が細々と利用されていたにすぎず、先進諸国において高分解能粉末回折による結晶・磁気構造の研究が着々と進展しているなかであって、著しく遅れをとっていた。

高エネルギー物理学研究所(KEK)の中性子散乱研究施設(KENS)は1980年から活動を開始したが、当初、粉末回折装置の設置は見送られた。これは、KENSの建設を推進した中性子物理の専

門家たちが、材料科学や物性科学の分野における粉末中性子回折に対するニーズの多さやリートベルト法を中心とする粉末データ解析法の進歩をほとんど認識していなかったためであろう。現在、高分解能粉末回折装置HRP³⁾がKENSにおいてもっとも共同利用申請が多く、マシンタイムを確保するのが困難な装置の一つであることを考えると、とても信じられないほどのバランスを欠いた設備計画だったと言わざるをえない。KENSにも粉末回折装置を建設しようという声がしだいに高まった結果、HRPが設置されたのは1983年度である(図10.1)。この時点ではすでにHRPに適したポートはすべてふさがっており、準弾性散乱分光器LAM-40の下流にHRPを置かざるをえず、LAM-40および分厚いAlの隔壁というフィルターを通過し、しかも強度が弱まったビームしか利用できなくなったのは、惜しんでも余りあることだった。

10.1.2 TOF粉末中性子回折の原理

特性X線や原子炉から発生する中性子線を利用する角度分散型回折法では、間隔をあけず連続的に入射してくるビームをもちいる。後者の場合は白色光をモノクロメーターで単色化する。それに対しTOF中性子回折^{3,4)}では、加速器によって高エネルギー状態にしたプロトンのパルスビームをWやUのような重金属ターゲットに衝突させ、発生した速中性子を炭化水素などで減速することにより白色化したパルス中性子ビームを試料に入射する(図10.2)。KENSには2種類の減速材——室温のポリエチレンと20 Kの固体メタン——が用意されているが、HRPは後者から出て来る中性子ビームを利用する。KENSの場合、パルスの繰り返し周期が20 Hzと十分長いので、前回のパルスによる回折ビームが今回の回折ビームに混入し、粉末パターンが複雑になるというframe overlapはほとんど無視できる。

回折角 2θ は一定の角度に固定しておく。そして、中性子がターゲットから試料を経てカウンタに到着するまでの飛行時間(time of flight:

KENS NEUTRON SCATTERING FACILITY

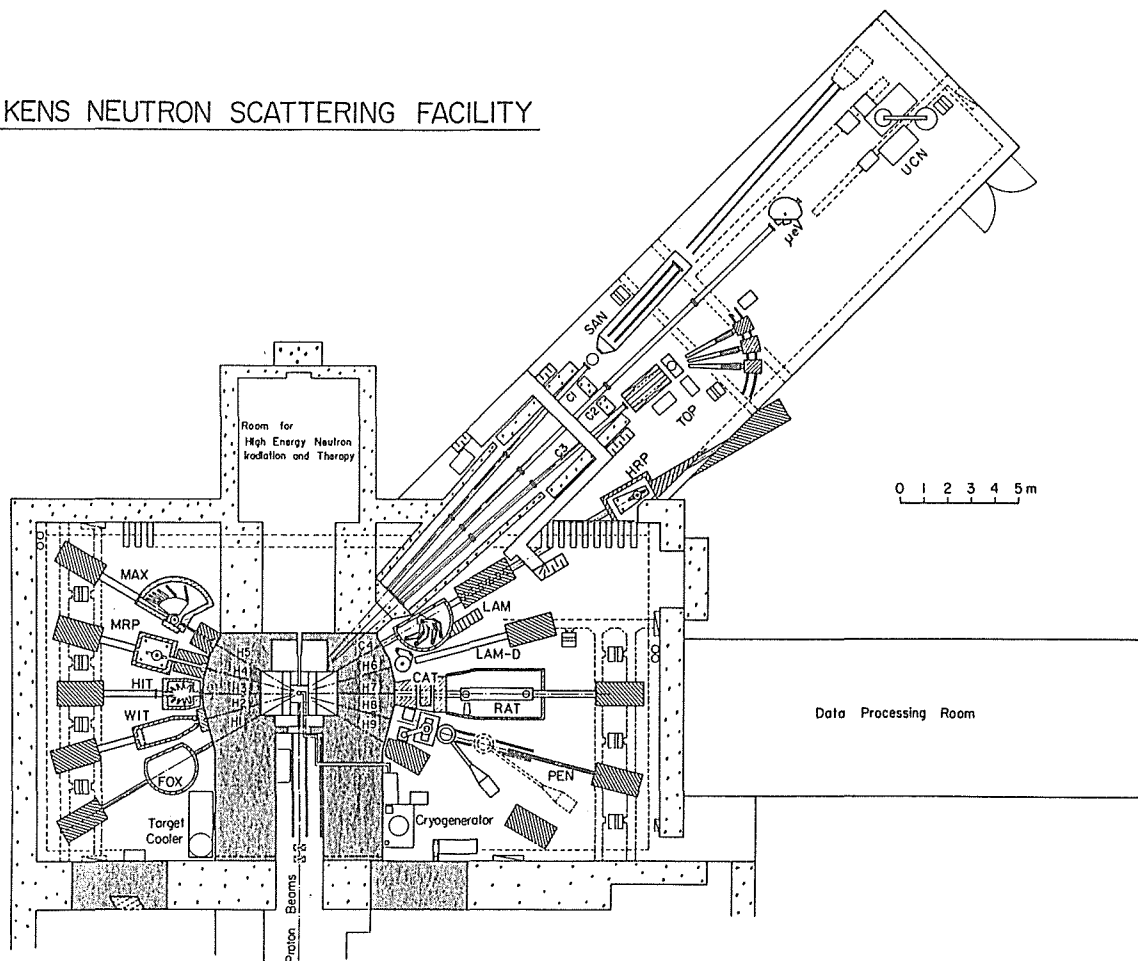


図10.1 KENSのレイアウト. ターゲットの左側には室温の減速材, 右側には20 Kの減速材からのビームを利用する装置が設置されている.

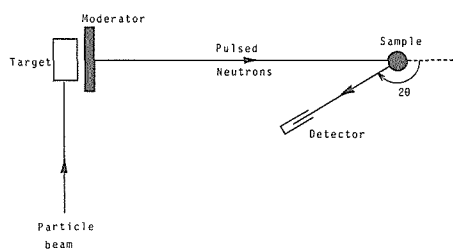


図10.2 TOF中性子回折におけるビームの経路.

TOF) t を多重チャンネル時間分析器 (multi-channel time analyzer) で測定し, それぞれのチャンネル i にカウント数 $y_i(t)$ を集積する. つまり波長の長い (速度が小さい) 中性子ほどカウンタに遅れて到着することを利用して, 回折中性子ビームを時間分解することにより, 一挙に全 Q

($=2\pi/d$) 空間の反射の強度を測定するのである. このようなエネルギー分散型の測定法を採用しているため, 回折パターン of の横座標には 2θ でなく, ふうう面間隔 d を選ぶ. ブラッグの条件 $d = \lambda/2 \sin\theta$ とド・ブロイの関係式 $\lambda = h/mv = ht/mL$ (h : プランクの定数, m : 中性子の質量, v : 中性子の飛行速度, L : 線源からカウンタまでの飛行距離) を組み合わせれば, t を d に変換できる:

$$d = \frac{ht}{2mL \sin\theta} \quad (10.1)$$

粉末TOF中性子回折における分解能 $\Delta d/d$ は次式で与えられる³⁾,

$$\frac{\Delta d}{d} = \left[\left(\frac{\Delta t}{t} \right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L} \right)^2 \right]$$

$$+ (\cot\theta \cdot \Delta\theta)^2]^{1/2} \quad (10.2)$$

ただし Δd はピークの半値幅, Δt , ΔL , $\Delta\theta$ はそれぞれの量のゆらぎ (uncertainty) である. この式から, TOF中性子回折では入射ビームの波長分布

Δt が狭く, L が長く, 2θ が大きいほど Δd が小さくなることになる.

10.1.3 HRPの概要と特徴

HRP回折装置⁴⁾の概略を図10.3に示す. (10.2)式の第2項をできるだけ小さくするために, HRP

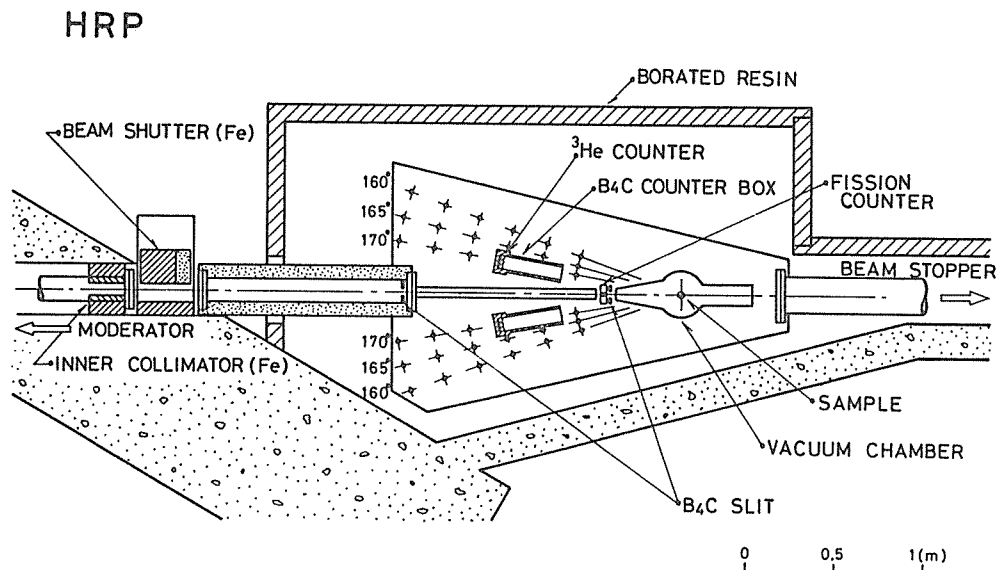


図10.3 高分解能粉末中性子回折装置HRP.

では $L \sim 20$ mと十分長い飛行距離を確保している. 試料はAl製の真空チェンバー中に置き, 空気散乱により回折強度が減衰し, バックグラウンド強度が高くなるのを防ぐ. 試料は半径5 mm, 高さ42 mm, 厚み25 μ mの円筒状Vに充填する. この程度の厚みだと, Vの干渉性散乱長はきわめて小さいので, 回折データにはほとんど影響を与えない. カウンターは $2\theta = 170^\circ$ の位置を中心としてビームパスの両脇に6本ずつ置き, 2θ のずれによる各カウンターのカウントの変動はオフラインのフォーカシング計算によって補正する. このような背面反射を測定しているのは, (10.2)式の第3項を小さく抑えるためである.

KENSの冷中性子源 (20 Kの固体メタン) から飛び出してくる中性子ビームの半値幅 (FWHM) と中性子エネルギー E との関係を図10.4に示す. 減速領域 ($E > \sim 20$ meV), 遷移領域 (~ 20 meV $> E > \sim 5$ meV) および熱平衡 (Maxwellian) 領域 ($E < \sim 5$ meV) におけるパルス波形も図中に挿入されている. 中性子のエネルギーが

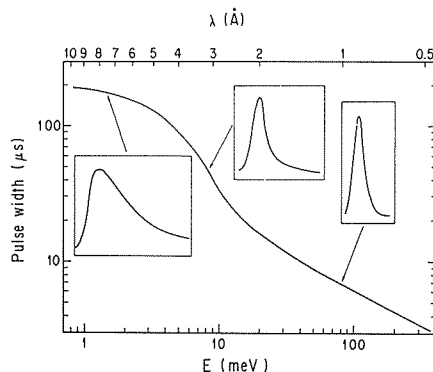


図10.4 KENSの冷中性子源で発生する中性子のパルス幅 (FWHM) とエネルギーとの関係.

変化すると, ピークの形状も大きく変化する. すなわち高エネルギー領域のピークは左右対称に近く非常にシャープで, ガウス関数に近いのに対し, 低エネルギー領域のピークはかなり幅広く, しかも長波長側に長く裾をひくのである.

実際に観測されるピークのかたちを表現するための関数を G で表わすと, 回折ピークのかたち(ブ

ロファイル関数) G_0 は入射ビームの波長分布 G_1 , 試料のひずみによるピークのひろがり G_2 , 粒子サイズによるピークの広がり G_3 , 回折装置に由来するピークの広がり G_4 のコンボリューションに等しい。角度分散型回折法では、 d が小さくなるにつれてピーク幅が広がっていく。ピークのこみあう高

角領域におけるFWHMの増加は、リートベルト解析やパターン分解にとって百害あって一利ないことである。HRPで測定した実試料のピークは、入射ビームのピークのかたちを忠実に反映しており、角度分散型回折法の場合と逆のエネルギー依存性を示す(図10.5)。ピークのひしめきあって

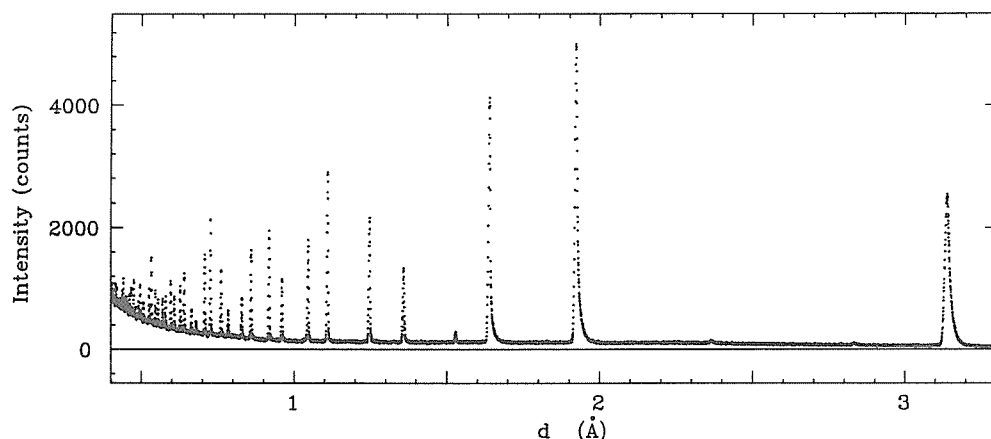


図10.5 室温におけるSiのTOF中性子回折パターン (生データ)。

いる $d=0.5$ Å付近の領域でも、するどいピークが観察されていることに注目してほしい。このことは、X線回折では反射球上に乗りえないような高 Q 領域のピークに関する情報も抽出でき、解析精度が一段と向上することを意味する。 Q の小さい反射は長波長側の裾野が広く、FWHMの大きなピークを呈するが、低 Q 領域における反射の数ははるかに少なくなるので、回折データを構造の精密化という目的に使っているかぎり、実害はほとんど生じないのである。図10.6に示すように、

HRPの分解能 $\Delta d/d$ は $d < 1.4$ Åで約0.3%, $d > 1.4$ Åで約0.5%であり、アルゴンヌ国立研究所のTOF粉末回折装置SEPD⁵⁾にほぼ匹敵する性能がえられている。

10.2 リートベルト解析用ソフトウェア

10.2.1 TOF中性子回折用RIETANの開発

リートベルト法は、粉末試料のX線あるいは中性子回折データをもちい、非線形最小二乗法によって結晶構造を精密化する解析法である。粉末法では位相問題を解決することがしょせん無理なので、単結晶構造解析と異なり、まったく未知の構造を決定することはできない。しかし、なんらかの方法で結晶構造のモデルを組み立てることができれば、リートベルト法は強力な構造解析の手段となりうる。

筆者は角度分散型X線・中性子回折に適用でき、使い勝手がよく、しかも強力な機能をもつリートベルト解析のプログラムを5, 6年前から開発してきた^{6,7)}。このプログラム——RIETAN——はすでに国内外の50カ所以上の教育・研究機関と民間企業に移植され、好評を博している。RIETANをTOF中性子回折にも適用できるようにしたいと

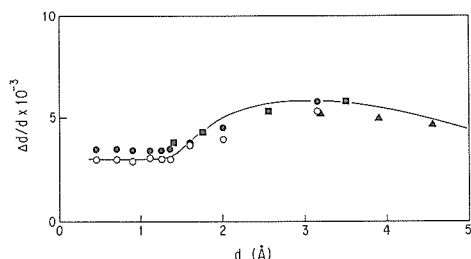


図10.6 分解能 $\Delta d/d$ の d 依存性。実線は計算値を示す。 $\Delta d/d$ はSi(○, ●), Al_2O_3 (■)および $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (▲)の回折パターンにより測定した。○はデバイ・シェラー環のビームだけを通過させるCdのスリットを使って測定した。

というのは、筆者のかねてからの念願であった。1983年にHRPが設置されると同時に、筆者はHRPグループに参加し、HRP専用のRIETANの開発に着手した。当時はgrooved moderatorとよばれる特殊な形状をもつ冷中性子源がもちいられており、回折ピークのかたちが複雑になっていたため、適当なプロファイル関数を考案するのに難渋し、29個ものプロファイル・パラメーターをもつプロファイル関数を一時しのぎに採用せざるをえなかった⁸⁾。しかし1985年に冷中性子源が平らな形状のものに変更された結果、10.2.3項で詳述するように、はるかに単純なプロファイル関数でピークのかたちを近似することができるようになり、1986年によく現在のかたちのプログラムが完成した⁹⁾。

この節では、TOF中性子回折用RIETANにおける回折強度の計算法に焦点をしばって解説する。このTOF用バージョンは角度分散型回折用RIETANに備わっている種々の機能をすべて含んでいる。これらの機能についてくわしく知りたい方は、文献6、7あるいはRIETANのマニュアルを参照していただきたい。

10.2.2 モデル関数

HRPでは4 μ sのゲート幅で強度データを測定している。i番目のチャンネルの観測強度 $y_i(o)$ はつぎの計算強度 $y_i(c)$ で近似する¹⁰⁾：

$$y_i(c) = I_i e_i A_i \sum_k |F_k|^2 m_k d_k^4 E_k P_k G(\Delta t_{ik}) + y_{ib}(c) \quad (10.3)$$

ただし

$$|F_k|^2 = |F_k(\text{nucl.})|^2 + |F_k(\text{magn.})|^2 \quad (10.4)$$

$$\Delta t_{ik} = t_i - t_k \quad (10.5)$$

である。これらの式において I_i は入射中性子強度、 e_i はカウンターの効率、 A_i は吸収因子、 k は反射の番号、 s は尺度因子、 F_k は構造因子、 m_k は反射の多重度、 d_k は面間隔、 E_k は消衰効果の補正因子、 P_k は選択配向の補正因子、 $G(\Delta t_{ik})$ はプロファイル関数、 $y_{ib}(c)$ はバックグラウンド強度、 $F_k(\text{nuc.})$ は構造因子中の核散乱の寄与、 $F_k(\text{magn.})$ は構造因子中の磁気散乱の寄与、 t_i はi番目のチャンネルのTOF、 t_k はピーク位置のTOF、そして $\sum_k$ はi番目のチャンネルの回折強度に寄与するすべての反射

についての和を表わしている。 s が $\sum_k$ の内側に入っているのは、RIETANが2相以上の混合物も扱えるためである。もちろん各相について s は定数となる。

実効入射中性子強度 $I_i e_i$ はバナジウム粉末の非干渉性散乱の測定によって見積る。HRPの前方には何枚ものAlの隔壁が存在しているため、 $I_i e_i$ を単一の連続関数で近似するのは不可能である。そればかりでなくLAM-40の介在と冷中性子源の温度の変動は、HRPへの入射ビームの波長依存性が時間とともにかなり変動することを意味している。そのため $I_i e_i$ はバナジウム、バックグラウンド(試料セルからの非干渉性散乱も含む)および試料のスペクトルをフィッショニング・チェンバーで測定した入射ビーム・モニターのカウントで規格化することにより求める：

$$I_i e_i = \frac{C_m(s, t_i)}{A(V, t_i) M(V, t_i)} \cdot \left[\frac{C(V, t_i)}{C_m(V, t_i)} - \frac{C(b, t_i)}{C_m(b, t_i)} \right] \quad (10.6)$$

ただし $C_m(s, t_i)$ は t_i における試料のモニター・カウント、 $A(V, t_i)$ はバナジウムの吸収因子、 $M(V, t_i)$ はバナジウムによる多重散乱の補正因子¹¹⁾、 $C(V, t_i)$ はバナジウムの強度、 $C_m(V, t_i)$ はバナジウム測定時のモニター・カウント、 $C(b, t_i)$ はバックグラウンド強度、 $C_m(b, t_i)$ はバックグラウンド測定時のモニター・カウントである。 $M(V, t_i)$ はBlechとAverbach¹¹⁾の方法によって計算する。 $C_m(s, t_i)$ 、 $C(V, t_i)$ 、 $C_m(V, t_i)$ 、 $C(b, t_i)$ および $C_m(b, t_i)$ には、隣あった9点のデータを2次式で平滑化した値をもちいる。 $A(V, t_i)$ と A_i は μr (μ ：線吸収係数)から半径 r の円筒状サンプルに対する吸収因子の表¹²⁾をつかって求める。

消衰効果は精密化可能な消衰パラメーター g を含む次の式¹⁰⁾で補正する：

$$E_k = 1 - g |F_k|^2 m_k d_k^4 \quad (10.7)$$

これまでの経験では、上記の補正因子の適用はほとんどの場合、 R 因子を若干下げが、時には g が精密化の結果、負になることもあった。後者の場合には、 g をゼロに固定して解析した。単純な経験式 E_k が物理的に意味のある強度補正をおこなっていないのは、この事実からも明らかである。未補正の多重散乱や自己遮蔽(self-shielding)など

がすべて E_k に吸収されているように思える。

ピーク位置のTOFは

$$t_k = c_0 + c_1 d_k + c_2 d_k^2 \quad (10.8)$$

により計算する。ここで c_0 はゼロ点シフト、 c_1 は回折装置ごとに異なる定数 ($= h/2mL \sin \theta$)、 c_2 は精密化可能な補正因子¹³⁾を示す。 c_1 はSiのような格子定数の精密な値がわかっており、結晶性がよく、ピークどうしの重なりが少ない標準試料をつかって決定し、以後のリートベルト解析ではつねにその値に固定する。

ピークの形を近似するためのプロファイル関数 $G(\Delta t_{ik})$ について10.2.3項で詳述する。

HRPで測定した回折パターンにおけるバックグラウンド $y_{ib}(c)$ は入射中性子スペクトルよく似た波長依存性を示す。現在のプログラムでは、 $I_i e_i$ と6つのバックグラウンド・パラメーター b_j について線形の5次式との積で $y_{ib}(c)$ を近似している：

$$y_{ib}(c) = I_i e_i \sum_{j=0}^5 b_j \left(\frac{2 t_i - t_{\max} - t_{\min}}{t_{\max} - t_{\min}} \right)^j \quad (10.9)$$

ただし $t_{\max}$ と $t_{\min}$ はそれぞれTOFの最大値と最小値を表わす。上式において t_i はバックグラウンド・パラメーター間の相関係数を減らすために、-1から1のあいだに規格化している。

10.2.3 HRP用のプロファイル関数

ColeとWindsor¹⁴⁾は室温の減速材をもちいたときのピークのかたちをつぎの三つの領域からなる関数（以後CW関数と呼ぶ）で表現した：(i) 頂上に向かって増加していく標準偏差 σ_1 のガウス関数、(ii) 頂上から裾に向かって落ち込んでいく標準偏差 σ_2 のガウス関数、(iii) 崩壊定数 γ の指数関数。 k 番目の反射のピーク t_k はピーク位置を共通とする二つのガウス関数の接続点にある。関数(ii)と(iii)は高波長側の裾で連続的に接続している。

HRPは冷中性子源からの中性子ビームをもちいるので、CW関数を直接HRP用のプロファイル関数として採用することはできない。そこでCW関数をHRP専用拡張し、よりフレキシビリティの高いプロファイル関数——強度比が $(1-R):R$ である二つのCW関数の和——を考案した：

$$G(\Delta t_{ik}) = A[(1-R)G_1(\Delta t_{ik}) + RG_2(\Delta t_{ik})] \quad (10.10)$$

A は積分強度を1にするための規格化因子である。(10.10)式は室温の減速材用のCW関数を特殊な場合 ($R=0$) として包含している。 $G_1(\Delta t_{ik})$ と $G_2(\Delta t_{ik})$ はつぎの一連の式で計算する：

$$\begin{aligned} t_i &\leq t_k \\ G_1(\Delta t_{ik}) &= G_2(\Delta t_{ik}) \\ &= \exp(-\Delta t_{ik}^2 / 2\sigma_1^2) \end{aligned} \quad (10.11)$$

$$\begin{aligned} t_k &\leq t_i \leq t_k + \gamma_1 \sigma_2^2 \\ G_1(\Delta t_{ik}) &= \exp(-\Delta t_{ik}^2 / 2\sigma_2^2) \end{aligned} \quad (10.12)$$

$$\begin{aligned} t_i &\geq t_k + \gamma_1 \sigma_2^2 \\ G_1(\Delta t_{ik}) &= \exp(\gamma_1^2 \sigma_2^2 / 2 - \gamma_1 \Delta t_{ik}) \end{aligned} \quad (10.13)$$

$$\begin{aligned} t_k &\leq t_i \leq t_k + \gamma_2 \sigma_2^2 \\ G_2(\Delta t_{ik}) &= \exp(-\Delta t_{ik}^2 / 2\sigma_2^2) \end{aligned} \quad (10.14)$$

$$\begin{aligned} t_i &\geq t_k + \gamma_2 \sigma_2^2 \\ G_2(\Delta t_{ik}) &= \exp(\gamma_2^2 \sigma_2^2 / 2 - \gamma_2 \Delta t_{ik}) \end{aligned} \quad (10.15)$$

$G_1(\Delta t_{ik})$ と $G_2(\Delta t_{ik})$ は $t_i \leq t_k$ において σ_1 、 $t_i \geq t_k$ において σ_2 という共通の標準偏差をもっているが、崩壊定数はそれぞれ γ_1 、 γ_2 ($\gamma_1 > \gamma_2$) と異なった値となっている。正規化

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G(\Delta t_{ik}) dt = 1$$

をおこなうと

$$\begin{aligned} A^{-1} &= (\pi/2)^{1/2} \sigma_1 \\ &+ (\pi/2)^{1/2} (1-R) \sigma_2 \operatorname{erf}(\gamma_1 \sigma_2 / \sqrt{2}) \\ &+ [(1-R)/\gamma_1] \exp(-\gamma_1^2 \sigma_2^2 / 2) \\ &+ (\pi/2)^{1/2} R \sigma_2 \operatorname{erf}(\gamma_2 \sigma_2 / \sqrt{2}) \\ &+ (R/\gamma_2) \exp(-\gamma_2^2 \sigma_2^2 / 2) \end{aligned} \quad (10.16)$$

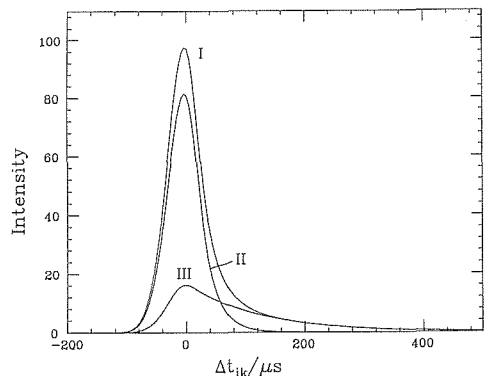


図10.7 Siの311反射に対するプロファイル関数とその構成成分。I： $G(\Delta t_{ik})$ ，II： $A(1-R)G_1(\Delta t_{ik})$ ，III： $ARG_2(\Delta t_{ik})$ ， $R=0.165$ 。強度は $G(0)=100$ となるように規格化してある。

となる。

(10.10)式をSiの311反射($d_k=1.637\text{Å}$)にあてはめることによって σ_1 , σ_2 , γ_1 , γ_2 を求め、これらの値から $G(\Delta t_{ik})$, $A(1-R)G_1(\Delta t_{ik})$ および $ARG_2(\Delta t_{ik})$ を計算した結果を図10.7に示す。この図から G_1 成分は G_2 成分より対称性が高く、高波長側の裾はほぼ完全に G_2 成分からなることがわかる。

このプロファイル関数をRIETANに組み込むには、(10.10)～(10.16)式ばかりでなく σ_1 , σ_2 , γ_1 , γ_2 および R の波長(あるいは d_k)依存性を表現する式が必要となる。そこで、これら5つのプロファイル・パラメーターと二つのバックグラウンド・パラメーターをもちいてSiと $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の標準試料の孤立したピークのあてはめをおこない、精密化されたパラメーターと d_k との関係をくわしく調べた。その結果、これら5つのパラメーターのうち γ_2 はほとんど d_k と無関係に一定であり、残りのプロファイル・パラメーターの d_k 依存性はつぎのような式で近似できることがわかった：

$$\sigma_1 = \sigma_{11} + \sigma_{12}d_k \quad (10.17)$$

$$\sigma_2 = \sigma_{21} + \sigma_{22}d_k^{2.5} \quad (10.18)$$

$$\gamma_1 = \gamma_{11} + \gamma_{12}\exp(-\gamma_{13}d_k^2) \quad (10.19)$$

$$R = 1 - \exp(-R_1d_k^{R_2}) \quad (10.20)$$

言い換えると、HRP用に最適化されたプロファイル関数は σ_{11} , σ_{12} , σ_{21} , σ_{22} , γ_{11} , γ_{12} , γ_{13} , γ_2 , R_1 および R_2 の10個のパラメーターを含んでいることになる。

γ_2 の値は試料のひずみや粒子サイズでなく中性子の減衰過程にだけ依存すると考えられる。このような考察に基づき、ColeとWindsor¹⁴⁾はCW関数と試料に由来するピークのひろがり(ガウス関数)のコンボリューションはCW関数と同じかたちをもつことを指摘した。(10.10)式は二つのCW関数の和であるから、(10.10)式とガウス関数のコンボリューションも(10.10)式と同じかたちをもつことになる。したがってこの式はたとえサンプルによるピークの広がりが存在しても、なんら修正なしに使用できるはずである。厳密に言えば、ひずみによるピークの広がりはガウス関数であり、粒子サイズ効果によるピークの広がりはローレンツ関数である。このため上記の議論はサンプルのひずみに対してだけ通用するものにすぎない。しかし(10.10)式は非常にフレキシビリティが高い

ので、粒子サイズの効果により広がったピークのあてはめにも十分使用できる。

10.2.4 Siと $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のリートベルト解析

前節までに記述した式をプログラムに組み込み、TOF中性子回折用のRIETAN⁹⁾を作成した。約8400行のかんりの大規模なソフトウェアである。このほかInternational Tables, Vol. IとVol. Aに記載されている空間群に関する諸情報のデータベースと散乱長、吸収断面積などの原子固有の物理量を収録したデータベースが付属している。

RIETANでは、残差二乗和

$$S = \sum_i w_i [y_i(o) - y_i(c)]^2 \quad (10.21)$$

を最小とするパラメーターを非線形最小二乗法により精密化する。ただし w_i は $y_i(o)$ の統計的変動を考慮して、各回折点に課せられる重みであり、 $1/y_i(o)$ に等しい。精密化されるパラメーターはつぎのように分類できる。

(i) すべての相に共通のパラメーター

ゼロ点シフト, c_0

TOF変換因子, c_1

可変補正因子, c_2

バックグラウンド・パラメーター, $b_0 \sim b_5$

(ii) 各相に依存するパラメーター

(a) 尺度因子, s

(b) 積分強度を補正するためのパラメーター
消衰パラメーター, g

選択配向パラメーター, p_1, p_2

(c) プロファイル・パラメーター, $\sigma_{11}, \sigma_{12}, \sigma_{21}, \sigma_{22}, \gamma_{11}, \gamma_{12}, \gamma_{13}, \gamma_2, R_1, R_2$

(d) 格子定数, $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

(e) 構造因子パラメーター(j :サイトの番号)
占有率, n_j

原子座標, x_j, y_j, z_j

等方性熱振動パラメーター, B_j

異方性熱振動パラメーター, $\beta_{11j}, \beta_{22j}, \beta_{33j}, \beta_{12j}, \beta_{13j}, \beta_{23j}$

Bohr磁子単位の磁気モーメント, μ_j

スピンの方向と対称軸のなす角度, ψ

このプログラムをつかって、Siと $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の中性子回折データを解析してみた。面間隔の下限は 0.5Å とし、各反射の強度がピークの0.2%に落ち込む点までを $G(\Delta t_{ik})$ の計算の対象とした。Siの格子定数を $a=5.4307\text{Å}$ と設定してリートベルト

表10.1 Siのリートベルト解析の結果えられた最終のパラメーター。かっこ内の数値は各パラメーターの最後の桁を単位とする標準偏差の推定値を表わしている。

c_0	5.6(3) μs
c_1	9887.8(4) $\mu\text{s}/\text{\AA}$
σ_{11}	-2.1(2)
σ_{12}	19.7(2)
σ_{21}	7.5(3)
σ_{22}	3.7(1)
γ_{11}	-0.0020(2)
γ_{12}	0.139(2)
γ_{13}	0.426(8)
γ_2	0.00840(4)
R_1	0.0114(6)
R_2	5.58(7)
Si: B	0.48(4) $\text{\AA}^2$
R_1	0.014
R_{wp}	0.075
R_e	0.069
χ^2	1.16

解析をおこなったところ、HRPの c_1 は9887.8 $\mu\text{s}/\text{\AA}$ という値となった。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の解析では c_1 をこの値に固定した。

表10.1と10.2に主要なパラメーターと R 因子を示す。表10.2には角度分散型の中性子回折データ¹⁵⁾と放射光X線回折データ²⁾のリートベルト解析、単結晶X線解析¹⁶⁾により求めた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のデータも併記してある。図10.8は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のリートベルト解析パターンである。実線は $y_i(c)$ 、その上に重ね書きされている小さい十字は $y_i(o)$ 、 Δy_i は $y_i(o) - y_i(c)$ を表わしており、縦のみじかい棒は238本のブラッグ反射の位置を示している。

いずれの場合も $y_i(o)$ と $y_i(c)$ はきわめてよく一致しており、かなり低い R 因子がえられた。あてはめの良さを示す尺度、 $\chi^2 = (R_{\text{wp}}/R_e)^2$ はTOF中性子回折の場合がもっとも低かった(表10.2)。最終的な原子座標と等方性熱振動パラメーターは文献値と非常によく一致している。なお異方性熱振動パラメーターを導入しても、 R 因子はほとんど下がらなかった。

上記の結果はHRPのプロファイル関数が二つのCW関数の和でよく近似できるばかりでなく、10.2.2項のモデル関数が妥当であることも示している。このような単純な構造をもつ物質を対象と

表10.2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のリートベルト解析の結果。I：TOF中性子回折データ(本研究)。II：角度分散中性子回折データ¹⁵⁾。III：角度分散SR光X線回折データ²⁾。IV：MoK α 単結晶X線回折データ¹⁶⁾。

	I	II	III	IV
Al: z	0.3523(1)	0.35221(8)	0.3518(1)	0.35219(1)
Al: $B/\text{\AA}^2$	0.22(2)	0.22(2)	0.68(5)	0.26(1)
O: x	0.3065(1)	0.30636(9)	0.3086(6)	0.30633(5)
O: $B/\text{\AA}^2$	0.27(1)	0.23(1)	0.74(7)	0.28(1)
$a/\text{\AA}$	4.7585(3)	4.7640(1)	4.7586(1)	4.75999(3)
$c/\text{\AA}$	12.9914(5)	13.0091(3)	12.9897(1)	12.99481(7)
R_1	0.018	0.018	0.065	—
R_{wp}	0.071	0.071	0.220	—
R_e	0.066	0.060	0.144	—
χ^2	1.17	1.40	2.33	—

した解析では、HRPの威力が十分認識できないと思われるので、次の節ではHRP-RIETANのコンビネーションを使用して、より複雑なBiの複酸化物の構造を精密化した例を紹介する。

10.2.5 今後の展望

現在HRPは共同利用に供されており、全国の大学および国公立の研究所の利用申請を受け付けている。民間企業についても、HRPグループに対する試料提供というかたちをとれば、HRPを利用する道が開けている。HRPはKENSの大型ハドロン計画がスタートする約8年後にその使命を終えるが、それまでの長期にわたって、無機・金属化合物の結晶構造について数多くの貴重な知見をもたらすであろう。大型ハドロン計画が実現した暁には、約100 mの飛行距離をもつ、現在より一桁分解能の高い粉末回折装置を製作する予定である。その際にはHRPで修得した数々のノウハウを盛り込み、世界最高水準の性能をぜひ実現したいと考えている。

約2年後には日本原子力研究所の改造3号炉が完成し、角度分散型の高分解能粉末中性子回折装置が稼働する予定である。日本でも二つの異なる回折法で良質の中性子回折データが収集でき、しかも筆者の開発した、ほぼ同一の機能をもつリートベルト法のプログラムにより解析できることになる。またX線回折装置のメーカーと共同で、粉末X線回折装置で測定した強度データを大型計算機に転送せずに32ビットCPUをもつワークステーション上で直接、解析できるようにするため

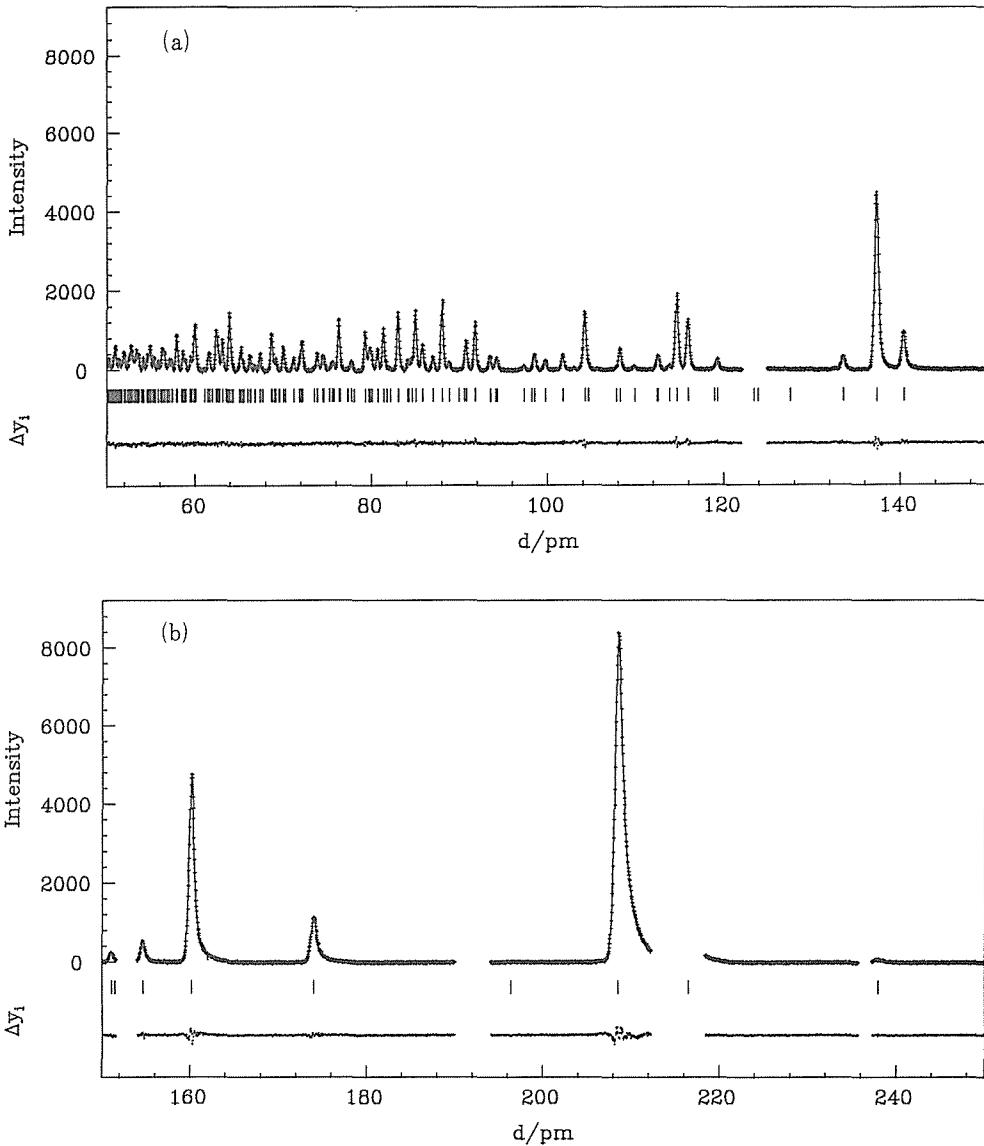


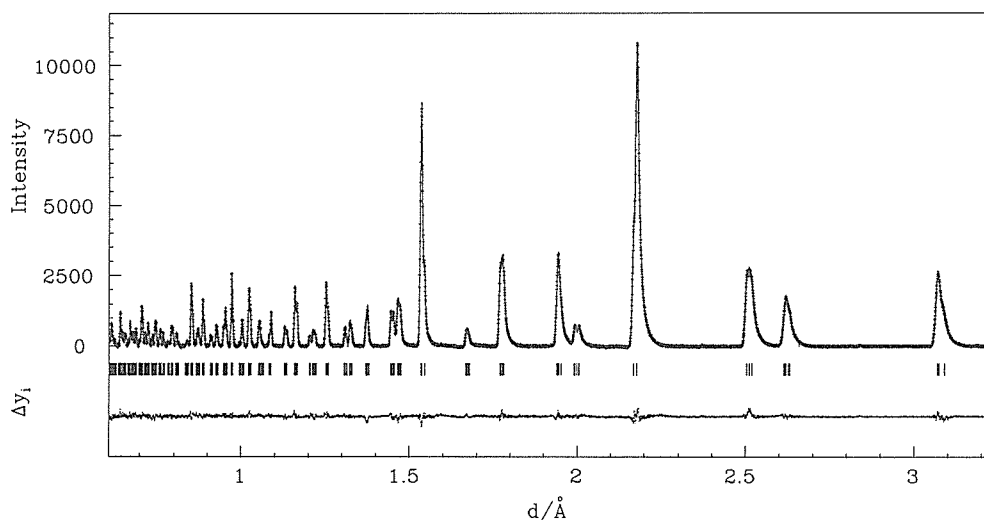
図10.8 α - Al_2O_3 のリートベルト解析パターン．バックグラウンドは差し引いてある．Vの反射が出現する領域のデータは除外した．

の作業を進めている．数年後にはX線・中性子回折データの解析のためにRIETANを利用する人の数が飛躍的に増加し，日本でもリートベルト法が材料科学や固体化学の分野において有力な研究手段として定着するであろう．

10.3 BaBiO_3 と $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ の構造解析

10.3.1 BaBiO_3 のリートベルト解析

HRP-RIETANの組合せでえられる構造パラメーターの信頼性を確認するために， BaBiO_3 の中性子リートベルト解析をおこなった¹⁷⁾． BaBiO_3 は10 K以上で超伝導を示す固溶体 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ の端成分であり，斜方にひずんだペロブスカイト型

BaBiO₃図10.9 BaBiO₃のリートベルト解析パターン。

構造をもつ¹⁸⁾。高温では酸素不定比性を示し、酸素分圧の変化に応じて種々の構造が出現する。Ba, Bi, Oの原子番号が56, 83, 8であることからわかるように、Oの原子散乱因子はBaとBiのそれに比べはるかに小さいので、X線回折によりBaBiO₃中のOの構造パラメーターを正確に決定することはできない。一方、中性子回折の場合、Ba, Bi, O

の干渉性散乱長 b はそれぞれ5.25 fm, 8.53 fm, 5.81 fmであり、たがいに大きな差がない上、非干渉性散乱断面積 σ_i がいずれも無視できるほど小さいので、良好な解析結果が期待できる。

中性子回折データは、焼結したBaBiO₃の丸棒を容器に入れず、垂直に立てた状態で室温において測定した。このような方法で測定するとVの容器が不用となるので、バックグラウンドが低くなり、S/N比も若干向上する。空間群はI2/mと仮定し、それぞれのサイトに等方性熱振動パラメーター B_j を割り当てた。図10.9に示すように実測強度と計算強度はきわめてよく一致しており、最終の R 因子は $R_{wp}=5.4\%$, $R_p=3.9\%$, $R_1=2.1\%$, $R_F=2.0\%$ ($\chi^2=1.8$) とかなり低かった。格子定数は $a=6.1782(4)\text{ \AA}$, $b=6.1335(4)\text{ \AA}$, $c=8.6638(5)\text{ \AA}$, $\beta=90.154(2)^\circ$ だった。

表10.3にBaBiO₃の構造パラメーターをChailoutら¹⁸⁾の報告している値とともに示す。原子座標および B_j がいずれもChailoutら¹⁸⁾の報告している値とよく一致していることがわかる。彼らはNBSの原子炉の角度分散型粉末回折装置で中性子データを測定した。したがってカバーできる Q 空間は限定されるものの、吸収や自己遮蔽などの波長依存性が存在せず、解析法はるかに単純となる。このような利点をもつ角度分散型回折法の

表10.3 BaBiO₃の構造パラメーター。各サイトの上段は本研究¹⁷⁾、下段はChailoutら¹⁸⁾の解析結果である。

サイト	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Ba	4i 0.5029(6)	0	0.2466(1)	1.05(3)
Ba	4i 0.5020(6)	0	0.2468(7)	0.97(2)
Bi(1)	2a 0	0	0	0.42(10)
Bi(1)	2a 0	0	0	0.40(8)
Bi(2)	2d 1/2	1/2	0	0.38(1)
Bi(2)	2d 1/2	1/2	0	0.29(8)
O(1)	4i 0.0607(5)	0	0.2581(8)	1.58(7)
O(1)	4i 0.0590(4)	0	0.2508(7)	1.75(6)
O(2)	8j 0.2624(6)	0.2450(1)	-0.0332(2)	1.62(4)
O(2)	8j 0.2626(5)	0.2389(7)	-0.0308(2)	1.60(3)

場合とほぼ一致する結果がえられたことは、前節で述べた解析法が完璧とまでは言えないまでも、十分妥当なものであることを示唆している。

10.3.2 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ のリートベルト解析

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ は三つの多形(正方, 斜方, 単斜)をもち, 15 K以下の低温で超伝導を示す¹⁹⁾. 最高

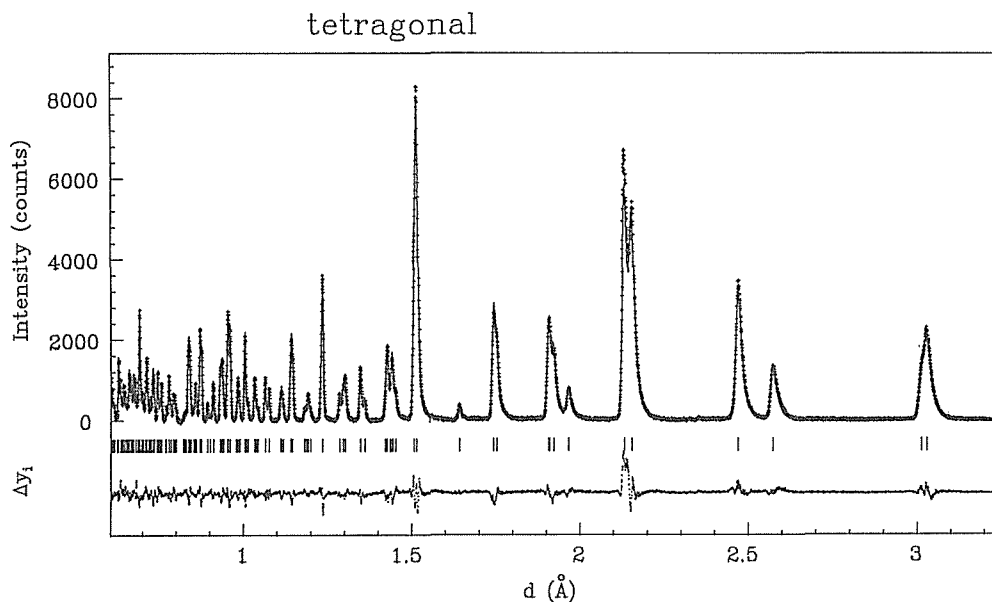


図10.10 正方晶系 $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ のリートベルト解析パターン.

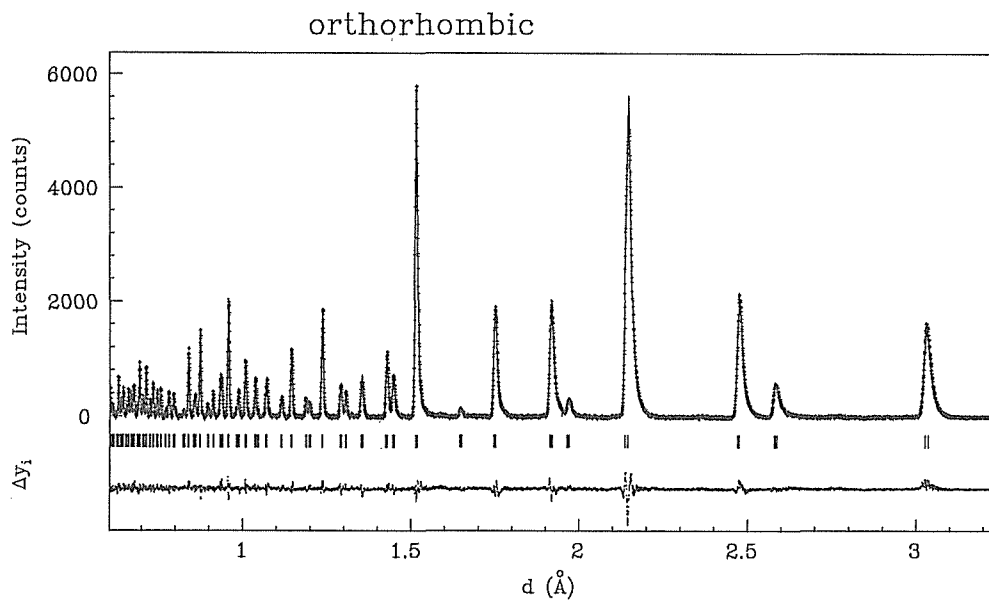
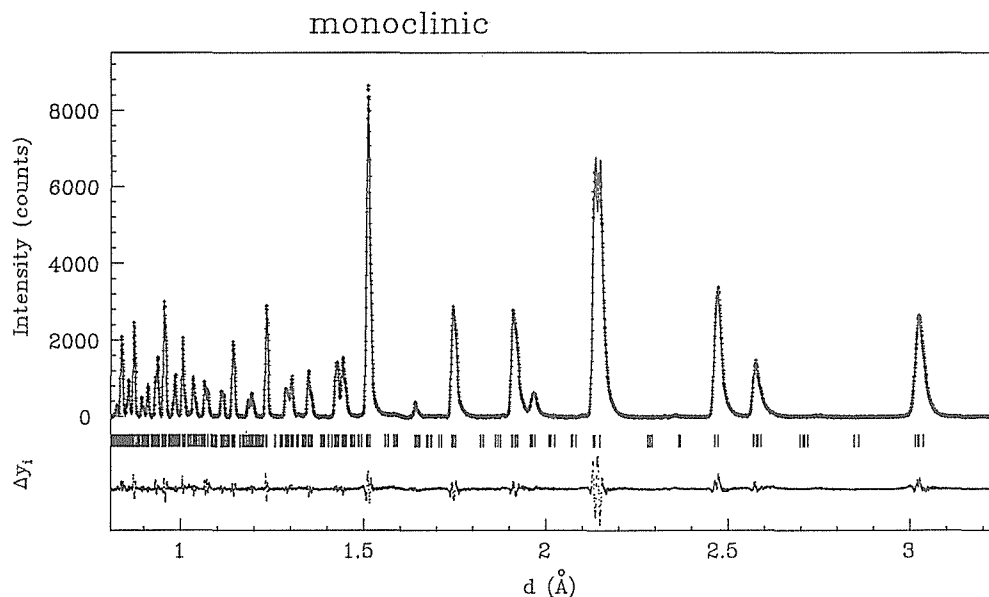


図10.11 斜方晶系 $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ のリートベルト解析パターン.

図10.12 単斜晶系BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O₃のリートベルト解析パターン。

の超伝導臨界温度 T_c は $x \approx 0.25$ 付近でえられる。いずれもひずんだペロブスカイト型構造をもち、BaはAサイト、PbとBiはBサイトを占有しており、酸素欠損はほとんど存在しない。これらの多形はわずかに T_c が異なっており、構造のわずかな

違いが超伝導特性に影響を及ぼしている考えられる。BaBiO₃と同様にBa、Pb、Biなどの重金属を主成分として含んでいるので、原子番号の小さい酸素の構造パラメーターを精密に決定するには、中性子回折に頼らざるをえない。そこでBaPb_{0.75}-Bi_{0.25}O₃の多形の中性子リートベルト解析をおこ

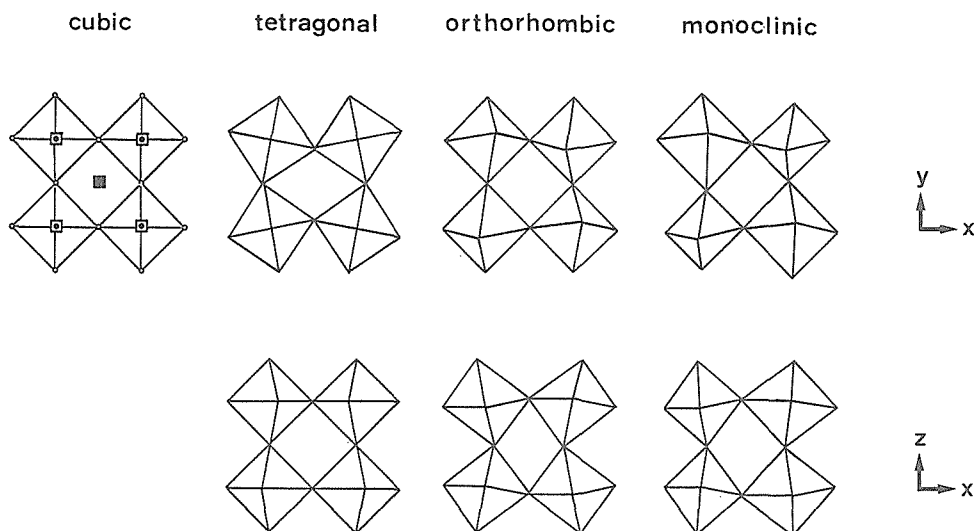


図10.13 立方晶系ペロブスカイト型化合物ABO₃、正方晶、斜方晶、単斜晶における(Pb, Bi)を中心とする酸素八面体の立体配置。■=A($z=1/2$)、□=B($z=0$)、○=O($z=0$)、●=O($z=1/2$)。x, y, z座標は立方格子にそろえてある。

ない，構造上の差をくわしく調べた²⁰⁾。

正方晶，斜方晶，単斜晶の空間群をそれぞれ $I4/mcm$ ， $Ibmm$ ， $P2_1/m$ と仮定して解析した結果えられたリートベルト解析パターンを図10.10～10.12に示す。 R 因子は $R_{wp}=9.7\%$ ， $R_i=4.5\%$ (正方)， $R_{wp}=7.5\%$ ， $R_i=2.6\%$ (斜方)， $R_{wp}=8.9\%$ ， $R_i=2.4\%$ (斜方) となった。これらの多形の構造を，頂点共有によってたがいに結合している $[(Pb,Bi)O_6]$ 八面体の積み重なりとして模式的に示したのが図10.13である。八面体どうしの回転，ねじれ，ひずみが多形の出現をもたらしているのがよくわかる。図10.10～図10.12から明らかのように，これらの多形の回折パターンはたがいによく似ている。しかし高 Q 領域におけるHRPの分解能が十分高いために，図10.13に示した微妙な原子の変位を明瞭にとらえることができた。

参 考 文 献

- 1) H.M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr., **2**, 65 (1969).
- 2) P. Thompson, D.E. Cox and J.B. Hastings, J. Appl. Crystallogr., **20**, 79 (1987).
- 3) C.G. Windsor, "Pulsed Neutron Scattering," Taylor & Francis, London (1981).
- 4) N. Watanabe, H. Asano, H. Iwata, S. Satoh, H. Murata, K. Karahashi, S. Tomiyoshi, F. Izumi and K. Inoue, Jpn. J. Appl. Phys., **26**, 1164 (1987).
- 5) J.D. Jorgensen and F.J. Rotella, J. Appl. Crystallogr., **15**, 27 (1982).
- 6) 泉 富士夫，日本結晶学会誌，**27**，23 (1985)。
- 7) 泉 富士夫，鉱物学雑誌，**17**，37 (1985)。
- 8) H. Asano, M. Umino, Y. Onuki, T. Komatsubara, F. Izumi and N. Watanabe, J. Phys. Soc. Jpn., **55**, 454 (1986).
- 9) F. Izumi, H. Asano, H. Murata and N. Watanabe, J. Appl. Crystallogr., **20**, 411 (1987).
- 10) R.B. Von Dreele, J.D. Jorgensen and C.G. Windsor, J. Appl. Crystallogr., **15**, 581 (1982).
- 11) I.A. Blech and B.L. Averbach, Phys. Rev., **137**, A1113 (1965).
- 12) K.D. Rouse and M.J. Cooper, Acta Crystallogr., Sect. A, **26**, 682 (1970).
- 13) F.J. Rotella, "Users Manual for Rietveld Analysis of Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction Data at IPNS," Argonne National Laboratory (1982), pp. 1-4.
- 14) I. Cole and C.G. Windsor, Nucl. Instrum. Methods, **171**, 107 (1980).
- 15) D.E. Cox, A.R. Moorerbaugh, A.W. Sleight and H.-Y. Chen, NBS Spec. Publ. (U.S.) 567, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1980), p. 189.
- 16) L.D. Calvert, E.J. Gabe and Y. Le Page, Acta Crystallogr., Sect. A, **37**, C314 (1981).
- 17) 獅子口清一，L.ピクエ，湊 一郎，橋爪弘雄，泉富士夫，山中厚志，丸山俊夫，阿竹 徹，日本結晶学会昭和61年度年会講演要旨集 (1986)，p. 86。
- 18) C. Chaillout, J.P. Remeika, A. Santoro and M. Marezio, Solid State Commun., **56**, 829 (1985).
- 19) M. Oda, Y. Hidaka, A. Katsui and T. Murakami, Solid State Commun., **55**, 423 (1985).
- 20) H. Asano, M. Oda, Y. Endoh, Y. Hidaka, F. Izumi, T. Ishigaki, K. Karahashi, T. Murakami and N. Watanabe, Submitted to Jpn. J. Appl. Phys.

11. 縮退磁性半導体における

高密度磁気ポーラロンの結晶化

11.1 はじめに

磁性半導体中の伝導電子あるいは正孔（以下、単に伝導電子と記す）は、磁性を担っている局在スピン系とかなり強く相互作用する。その結果、伝導電子を単に電荷、 $-e$ 、を持つ粒子として扱うよりは、局在スピン系の歪みを衣としてまとった準粒子——磁気ポーラロン——とみなす方が実情に合う場合が存在する。このような情況は、物質の持つ磁気秩序の種類および種々の物理的なパラメータに強く依存するため、現実には観測される磁気ポーラロン効果も、そのおかれている環境により多様な様相を示す。

典型的な実験例として、陰イオン欠陥の存在するEuTeの例をあげることが出来る^{1,2)}。この物質はMnO型の反強磁性磁気秩序を持ち、そのNeel温度は絶縁体の（即ち陰イオン欠陥の存在しない）場合約10°Kで、かなり低い。陰イオン欠陥の存在により結晶中に伝導電子が存在するようになるが、その濃度が薄い場合は、欠陥によるクーロン型の束縛ポテンシャルに捕獲された不純物準位が形成される。一般に、濃度の増加により金属的な状態に移行すると期待されるが、EuTeの場合、欠陥濃度が $\sim 10^{19}/\text{cm}^3$ の試料で、Neel温度より高温側具体的には50°K以上で金属的な伝導が報告されている。しかし、この金属的伝導も50°K以下では活性化型の半導体的な伝導に転移する。即ち、温度の減少とともに金属—非金属転移が観測されている。またこの転移の非金属側の特徴としては、反強磁性体の母体中に強磁性的な自発磁化が存在する事、電気伝導の活性化エネルギーが10°K内外と驚くほど小さい事があげられる。

さて、上に述べたEuTeの非金属状態及び観測されている自発磁化を磁気ポーラロンの立場に立って解釈しようという考え方がある。即ち伝導電子と局在スピンの交換相互作用により、伝導電子が局在スピン系を歪ませ、周囲に誘起した強

磁性的な磁気歪みを衣として纏う。その結果伝導電子は自ら誘起した強磁性的な磁気歪みからの引力ポテンシャルに多かれ少なかれ束縛されてしまう。自分の周囲に纏った衣の重さに耐えかねて動きにくくなると考えればよい³⁻⁶⁾。Neel温度より下では、伝導電子はこの様な束縛状態にあり、非金属的伝導を示すと考えられる。この立場では、観測された自発磁化は伝導電子が纏った強磁性的な磁気歪みと言うことになる。実際、高温側で観測されている伝導電子の全てが、低温側で磁気ポーラロン状態にあると仮定して誘起される強磁性磁化を計算すると、ほぼ実験結果と一致する^{4,6)}。

この問題との関連で、反強磁性体における自縛自縛磁気ポーラロンの研究はNagaev、及び筆者達を中心になされて来た³⁻⁷⁾。しかし、通常の格子ポーラロンの問題がそうであったように、今までの研究は結晶中に一個の磁気ポーラロンが存在する場合を対象にしていた。今述べたEuTeでは、伝導電子濃度がほぼ欠陥濃度に等しいと考えられる。このように伝導電子濃度が多く、高温で縮退しているような系に対して、伝導電子濃度の薄い極限の1個の磁気ポーラロンに対する理論を適用することが可能であろうか？ 1個の磁気ポーラロンのアプローチから出発して果たして実験で得られている様な極端に小さい活性化エネルギーを説明できるであろうか？

上述したEuTeと同様な金属—非金属転移が $\text{Gd}_{3-x}\square_x\text{S}_4$ というやはり縮退した反強磁性半導体で報告されている^{8,9)}。ここで x は $\sim 1/3$ で、 $\square$ は陽イオン欠陥を意味する。この物質の研究者達（上条達）は $\text{Gd}_{3-x}\square_x\text{S}_4$ の磁氣的性質は、その非金属状態を含めて、以前我々が研究した縮退磁性半導体での $d-f$ 交換相互作用による磁気整列機構の理論¹⁰⁾で表面的には説明できると主張している。この理論は、伝導電子は結晶全体に広がっている事（homogeneous state）を前提にしている。

従って、非金属状態—この時、伝導電子の波動関数は結晶全体に広がっていない—でも我々の理論が表面的にであるにせよ適用可能であることは、 $\text{Gd}_{3-x}\square_x\text{S}_4$ での非金属状態での局在状態はかなり広がっており、局在状態の実体としての磁気ポーラロン状態も互いに孤立しているのではなく、かなりの程度、重なり合っている事を暗示している。この状況が以前の我々の磁気整列機構の理論を非金属状態に於いても適用可能にした原因と思われる。

上述したように、このような伝導電子濃度の多い場合の磁気ポーラロンの取り扱いとは殆どなく、僅かにNagaevの仕事¹¹⁾や、上に述べた上条等⁹⁾の実験結果の解析を通じての磁氣的Wigner結晶という概念の提案しかない。特に後者は魅力的概念ではあるが、定量的扱いが一切なく、詳細は良くわからない。このような状況下で筆者は上記EuTeや $\text{Gd}_{3-x}\square_x\text{S}_4$ の非金属状態は、 d - f 交換相互作用による伝導電子密度波の一種の局在状態であろうと考えるようになった。即ち、欠陥から供給された伝導電子（濃度は $10^{19}\sim 10^{20}/\text{cm}^3$ ）は高温では縮退しており金属的な伝導を示す。温度が低下して磁気転移点であるNeel温度に近づくにつれ局在スピンの磁化の大きさが大きくなり、その結果伝導電子と局在スピン系との d - f 交換相互作用が重要な意味を持つてくる。さらに温度が下がると、伝導電子は、 d - f 交換相互作用でエネルギーの利得のかなりの部分を占めようとする。そのためには伝導電子の存在する空間内の局在スピンを強磁性的に揃えれば良い。しかし、縮退していると言っても、金属と異なり伝導電子濃度は小さいので、結晶全体に広がっていたのでは局在スピン系をcantさせる事は出来ても、強磁性状態にする事は出来ない。そのため伝導電子密度は、結晶内空間のあちこちに局在するようになるだろう。空間的に局在することにより、局在空間内の伝導電子密度を高め、その空間内の局在スピンを強磁性的に揃えるだろう。伝導電子密度が結晶中に広がっている高温状態から、低温でのあちこちに局在した状態への転移は一種の金属—非金属転移ではないだろうか？ 低温側での伝導電子密度の局在に伴う強磁性磁化の出現は、磁気ポーラロンの形成を意味する。この様な状態が結晶内のあちこちに実現している状態は、高密度な磁気ポーラロン状

態であり、縮退磁性半導体での磁気ポーラロンの存在形態と考えられる。この様に考えると、実験で観測されている金属—非金属転移、および強磁性的磁化は高密度磁気ポーラロンと密接な関連があるように思われる。

はたしてこのようなことが可能であろうか？ 可能であるとしてもどのような条件の下で起こりえるであろうか？ それは、計算によって示すしかない。計算方法と言ってもこうすれば良いという決まった方法はないが、ここでは、伝導電子系に対しては、不均一電子ガスの理論を適用し、不均一電子ガス系が d - f 交換相互作用をとうして局在スピン系と相互作用しているというモデルの下で考察する。この論文では、伝導電子は、それと同じ量の正の様な背景電荷の中で運動するとし、周期的な伝導電子密度を仮定する。この伝導電子密度関数は特殊な場合として結晶全体に広がったいわゆるhomogeneous stateも記述可能で、実際、高密度磁気ポーラロン状態は、種々の物理的パラメータ値の変化によるhomogeneous stateからの電子系の相転移として示される。また理論を有限温度でも扱えるように定式化するので、我々の系は、温度による金属—非金属転移も記述出来る。このあと、11.2節で我々のモデル系に対する定式化が行われる。11.3節では、物理的描像を明確にするため簡単なモデルに基づいた半定性的な議論がなされる。11.4節ではEuTeの物理的パラメータ値を用いて11.2節の定式化に基づいた数値計算の結果が示され、かつ実験結果との比較もなされる。11.5節ではここでの定式化の問題点や改良点に関する議論がなされる一方、実験結果のさらに深い理解のために考慮すべき他の機構に関しても触れる。また、ここでの議論が星の重力崩壊の過程における中性子過剰核の結晶化の問題と類似している事が簡単に示される。

この研究の短いまとめは、参考文献12に、詳細は参考文献26に報告されている。なお、関連する問題として、希ガス固体 (Ne, Ar, Kr, Xe) 中の正孔の自己局在状態 (格子ポーラロン状態) に関しても研究した。興味のある方は、参考文献27及び28を参照していただければ幸いである。

11.2 基本的定式化

11.1節で述べた概念を不均一電子ガス (In-

homogeneous electron gas) の理論に基づいて定式化する：具体的には，Hohenberg and Kohn¹³⁾ による密度汎関数の理論と Mermin¹⁴⁾ によるその有限温度への拡張の一般的な理論形式を適応する。以下で扱うモデルは11.1節で述べたように不均一電子ガス系が d - f 交換相互作用を通じて局在スピン系（以下 f -スピン系と記す）と相互作用するというものである。

局在スピン系をも含めた単位体積当たりの自由エネルギーは次ぎの様に近似される。

$$F[n_{\uparrow}(r), n_{\downarrow}(r), \theta(r), M(r)] = F_e + E_W + E_c + E_{ex} + F_f, \quad (2.1)$$

ここで $n_{\sigma}(r)$ は電子のスピン量子状態 σ ($\sigma = \uparrow$ 及び $\downarrow$) の伝導電子密度を表す。 $\theta(r)$ と $M(r)$ は r に位置する f -スピンの z 軸から測定した傾きの角度及び磁化で、場所の関数として次のように定義される。

$$\begin{aligned} \langle S_{1z}(r) \rangle &= \langle S_{2z}(r) \rangle = SM(r) \cos \theta(r) \\ \langle S_{1x}(r) \rangle &= -\langle S_{2x}(r) \rangle = SM(r) \sin \theta(r); \end{aligned}$$

なお、 z 軸は有効磁場あるいは外部磁場の方向に取った。添字 1 及び 2 は反強磁性秩序にある二つの部分格子を表す。伝導電子の存在していない状態での反強磁性状態は、 $\theta(r) = \pi/2$ で定義される (図11.1(a)参照)。

Eq. (2.1) で、 F_e は不均一電子ガス系の自由エネルギーで、

$$\begin{aligned} F_e &= \sum_{\sigma} \int dr n_{\sigma}(r) \mu_{\sigma}(r) \\ &\quad - (2C_d/3) \sum_{\sigma} \int dr \int dE E^{3/2} f(E, \mu_{\sigma}(r)), \end{aligned} \quad (2.2)$$

で与えられる。ここで $n_{\sigma}(r)$ は $\mu_{\sigma}(r)$ と

$$n_{\sigma}(r) = C_d \int dE E^{1/2} f(E, \mu_{\sigma}(r)), \quad (2.3a)$$

の関係で結ばれている。 C_d は電子の質量 m^* と

$$C_d = (1/4\pi^2) (2m^*/\hbar^2)^{3/2}, \quad (2.3b)$$

の関係があり $f(E, \mu_{\sigma}(r))$ は

$$f(E, \mu_{\sigma}(r)) = \{ 1 + \exp[E - \mu_{\sigma}(r)] / k_B T \}^{-1}. \quad (2.3c)$$

である。Eqs. (2.2) および (2.3a) では、電子の状態密度は局所的には自由粒子近似が使えたと仮定した。絶対零度では、 F_e は次ぎに示す簡単な形に帰着される。

$$F_e \rightarrow (\hbar^2/20\pi^2 m^*) \sum_{\sigma} \int dr [6\pi^2 n_{\sigma}(r)]^{5/3}. \quad (2.4)$$

さらに

$$\begin{aligned} E_W &= C_W (\hbar^2/72m^*) \sum_{\sigma} \int dr [\nabla n_{\sigma}(r)]^2 \\ &\quad / n_{\sigma}(r), \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} E_c &= (e^2/2\epsilon) \int dr \int dr' [n(r) - n_0] \\ &\quad \times [n(r') - n_0] / |r - r'|, \end{aligned} \quad (2.6)$$

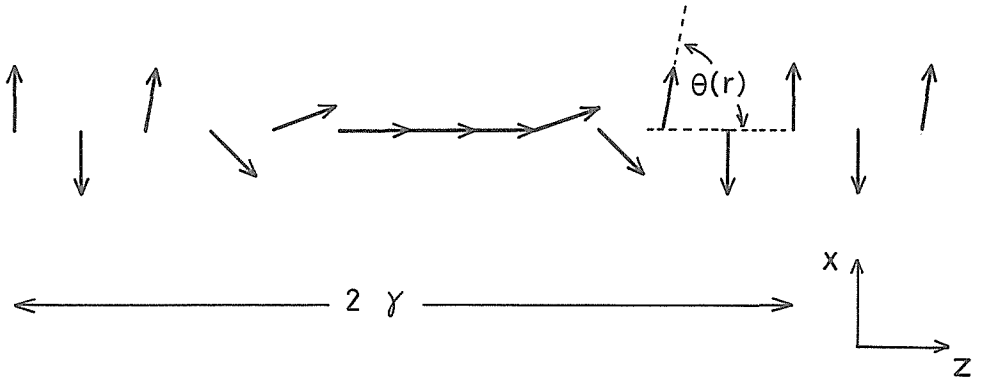


図11.1(a) 高密度磁気ポーロン状態の局在スピン (f -スピン) 系の状態を1次元の場合を例にして描いた概念図。 z 軸は有効磁場あるいは外部磁場の方向で、 2γ で示された領域が高密度磁気ポーロン状態の単位格子に相当する。

$$E_{ex} = -IS \int dr M(r) \cos \theta(r) m(r) - \mu_B H \int dr m(r), \quad (2.7)$$

及び

$$F_f = - (1/v_m) \int dr [J(O) - J(Q)] \times S^2 M^2(r) \cos^2 \theta(r) - (1/v_m) \int dr J(Q) S^2 M^2(r) - (g\mu_B HS/v_m) \int dr M(r) \cos \theta(r) - (k_B T/v_m) \int dr G(M(r)), \quad (2.8)$$

ここで、

$$G(M(r)) = -h(r) M(r) + \ln \left(\frac{\sinh[h(r)(2S+1)/2S]}{\sinh[h(r)/2S]} \right), \quad (2.9)$$

$$M(r) = B_s(h(r)), \quad (2.10)$$

$$J(q) = \sum_{i,j} J_{ij} \exp[iq \cdot (R_i - R_j)]. \quad (2.11)$$

である。

上式で、 $n(r)$ は伝導電子の電荷密度、 $m(r)$ は伝導電子のスピン密度、 n_0 は単位体積当たりの平均伝導電子数である。 E_W はvon Weizsäcker項¹⁵⁾でvon Weizsäckerは $C_W = 9.0^{15)}$ とした。一方、 $n(r)$ が空間的に緩やかに変わる極限では、 $C_W = 1.0$ となることが示されている¹³⁾。ここでの C_W の求め方は後程示す。 E_c は静電的なエネルギーで、電子間の古典的なクーロン相互作用、電子と正の背景電荷との相互作用および正の背景電荷どうしの相互作用を含んでいる。 ϵ は静的誘電率である。 E_{ex} の最初の項は、 d - f 交換相互作用の1次の項で、これが高密度磁気ポーラロン形成の駆動力を与える。2番目の項は電子のゼーマンエネルギーを与える。最後の F_f は分子場近似による f -スピン系の自由エネルギーおよびゼーマンエネルギーである。 f -スピン系の空間的不均一状態から来る $[\nabla M(r)]^2$ に比例するエネルギー項は簡単のため省略した。 I は d - f 交換相互作用定数、 J_{ij} は f -スピン間の交換相互作用定数、 B_s はブリロウイン関数、 v_m は磁性原子の有効体積、 S は f -スピンの大きさ、及び H は外部磁場の大きさである。

この定式化は、以前我々が扱った磁気整列機構の際の定式化¹⁰⁾の不均一電子系への自然な拡張になっている。従って、ここでの定式化の成立条件として、電子のバンド幅、 E_o 、がフェルミエネルギーに比べて十分大きい事、 $E_o \gg IS$ が成り立っていること、 S が十分大きい事が要求される。更にここで注意して置きたい事は、高密度磁気ポーラロンの結晶化にとって、電子間の交換相関効果は直接的な駆動力ではないという事である。いま扱っている問題では電子は縮退状態に近く、従って、通常のウィグナー結晶¹⁶⁾が実現する電子濃度よりもはるかに大きな電子濃度の場合を扱う。

さて、全系のフリーエネルギーを $\cos \theta(r)$ および $M(r)$ で微分する事により

$$\cos \theta(r) = \frac{v_m IS m(r) + g\mu_B HS}{2 [J(Q) - J(O)] S^2 M(r)} \leq 1.0 \quad (2.12)$$

と

$$h(r) k_B T = \{ v_m IS \cos \theta(r) m(r) + g\mu_B HS \cos \theta(r) + 2 [J(O) - J(Q)] S^2 M(r) \cos^2 \theta(r) + 2 J(Q) S^2 M(r) \} \quad (2.13)$$

をうる。Eqs. (2.12) および (2.13) をEq. (2.1) に代入すると、 F は $n_\sigma(r)$ のみの汎函数となるから、伝導電子密度の空間依存性のみが解れば全系の状態が決定される。ここでは、伝導電子密度を、幾つかのパラメータを含む変分関数として扱う。即ち、伝導電子密度は結晶化し、その単位格子は一辺の長さが 2γ の単純立方格子であると仮定する。さらに、この単位格子の中に、中心が格子の体心に位置する半径 α および β で与えられる二つの同心球を考える。この仮定された単位格子の内部で

$$n_\sigma(r) = \Theta_s(\alpha - r) \xi_\sigma + \Theta_s(r - \alpha) \Theta_s(\beta - r) \{ \kappa_\sigma \cos[\pi(r - \alpha)/(\beta - \alpha)] + \xi_\sigma - \kappa_\sigma \} + \Theta_s(r - \beta) (\xi_\sigma - 2\kappa_\sigma), \quad (2.14)$$

で与えられる伝導電子密度を考える。ここで、 Θ_s は通常の意味でのステップ函数である。また α 、 β 、 γ 、 ξ_σ および κ_σ ($\sigma = \uparrow$ 及び $\downarrow$) は、全系のフリーエネルギー F を最小にするという条件で決定される変分パラメータとして扱われる。

さて、 C_W の値を決定するのはそう容易な事ではないが、ここでは次の様な方法を試みた。上に仮定した伝導電子密度 $n(r)$ は周期関数であるた

め、電子の結晶格子の逆格子ベクトルで展開することが出来る。ここでの近似はこの内最初の零でない逆格子ベクトル $|G_1| = \pi/\gamma$ のみを考慮し、JonesとYoung¹⁷⁾に従い

$$\begin{aligned} 3C_W\eta^2 + 1 \\ = 2\{1 + [(1 - \eta^2)/2\eta] \\ \times \ln |(1 + \eta)/(1 - \eta)|\}^{-1}, \end{aligned} \quad (2.15)$$

を用いて C_W を決定した。 η は $\eta = |G_1|/(2k_f)$ で与えられる。ここで k_f は電子の homogeneous state でのフェルミ波数ベクトルである。(このように定義された C_W は $\eta \rightarrow 0$ で $C_W \rightarrow 1.0$, $\eta \rightarrow \infty$ で $C_W \rightarrow 9.0$ となり、 C_W に対する両極限での要請を満たしている。) こうして、高密度磁気ポーラロン状態およびその自由エネルギーは、Eq. (2.1) を最小にする事により求めることが出来る。一方、homogeneous state での自由エネルギー F_h は、Eq. (2.14) で $\kappa_\sigma = 0.0$ と置いて同様の事をする事により求まる。得られた F と F_h を比較し、 $F - F_h < 0$ であれば、homogeneous state は不安定であり、高密度磁気ポーラロン状態が安定に存在しうると定義する。

11.3 簡単なモデルによる解析

この節では、物理的な描象を明白にするため次のような簡単なモデルによる半定性的な議論を試みる。(i) 電子の結晶化における各々の単位格子を、中心が単位格子の体心にある半径 R の球の内部と外部との2領域に分割する。(ii) 伝導電子密度は、この球の内部に完全に集中し、かつ伝導電子スピンは完全分極していると仮定する。(iii) 球の内部での伝導電子密度は一定で、 f -スピン系は一定の角度で傾いている。他方、球の外部では伝導電子は存在せず、 f -スピン系はもともとの反強磁性状態にあるとする。(iv) E_W の簡単な見積もりは、Appendix A に記されている方法で行い、これを基に $E_W = C_k \hbar^2 n_0 / (2 m^* R^2)$ と近似した。ここで C_k は α/β の関数であるが、次元解析の意味で一定数とした。

これ等の仮定は11.4節においてかなり妥当なものである事が示される。この仮定の下に外部磁場の存在しない場合の自由エネルギーは、電子系のエントロピー項を無視する近似で次のように与えられる。

$$\begin{aligned} F = & (3 \hbar^2 / 10 m^*) (6 \pi^2 x)^{2/3} n_0^{5/3} + C_k \hbar^2 p(x) n_0 / \\ & (2 m^* R^2) \\ & + C_q e^2 n_0^2 R^2 g(x) / \epsilon - I S n_0 M \cos \theta \\ & + (1/v_m) [J(Q) - J(O)] S^2 M^2 \cos^2 \theta / x - \\ & (1/v_m) \\ & \times \{J(Q) S^2 (M^2 - M_f^2) + k_B T [G(M) \\ & - G(M_f)]\} / x, \end{aligned} \quad (3.1)$$

ここで、 $x = \xi_f / n_0$ は n_0 で規格化された球の内部の上向き伝導電子密度である。 M 及び θ は、球の内部の f -スピンの磁化及び傾き角度で、 M_f は伝導電子の存在しない時の反強磁性状態での磁化である。さらに、 $C_q = (2^{5/3} 3^{2/3} \pi^{13/3})^{-1} = 0.00106$ で $p(x) = 1.0$ である。クーロンの静電エネルギーの計算及び $g(x)$ の振る舞いは Appendix B に示した。最後の2項は、 f -スピン系の自由エネルギーで、伝導電子が存在しない場合の反強磁性状態の自由エネルギーが差し引かれている。以前我々が調べた homogeneous model の場合は¹⁰⁾、ここでの定式化の $x = 1$ に対応する。不均一電子状態を表す本質的な項は2番目と3番目の項で、それぞれ伝導電子密度の不均一性に因る運動エネルギーとクーロンの静電エネルギーの項で、homogeneous state では両者とも零になる。

さて、 R , $\cos \theta$, 及び M に関して Eq. (3.1) を微分することにより

$$R^4 = \epsilon [C_k p(x) \hbar^2 / 2 m^*] / [C_q e^2 n_0 g(x)], \quad (3.2a)$$

$$\cos \theta = v_m I S n_0 x / \{2 [J(Q) - J(O)] S^2 M\}, \quad (3.2b)$$

$$M = M_f, \quad (3.2c)$$

となり、従って、 F として次の式を得る。

$$\begin{aligned} F = & (3 \hbar^2 / 10 m^*) (6 \pi^2 x)^{2/3} n_0^{5/3} + 2 \{ [C_k \hbar^2 / 2 \\ & m^* \epsilon] [C_q e^2 n_0^2 p(x) g(x)] \}^{1/2} \\ & - v_m (I S)^2 n_0^2 x / \{4 [J(Q) - J(O)] S^2\}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

ここで、 f -スピン系が cant 状態の時 (強磁性状態でない時) Eq. (3.3) の自由エネルギーは、温度によらない事を注意しておく。Eq. (3.3) の第1項及び第2項の x 依存性のべきは1次より小さく、一方第3項の x のべきは1次である。 $[p(x) g(x)]$ の振る舞いは Appendix B の図11.9に示した。従って、安定状態では、 x は出来るだけ大きくなろうとし、その結果として $\theta = 0$ ($\cos \theta = 1$) となる。このことは、各々の単位格子中に仮定した球の内部では

完全に強磁性状態が実現している事を意味する。そこで、以後 $\cos\theta = 1$ と置く。この時、自由エネルギーは次の式で与えられる。

$$F = (3 \hbar^2 / 10 m^*) (6 \pi^2 x)^{2/3} n_0^{5/3} + 2 \{ (C_k \hbar^2 / 2 m^* \epsilon) [C_q e^2 n_0^3 p(x)]$$

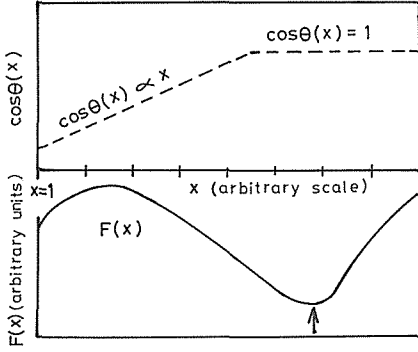


図11.1(b) $F(x)$ と $\cos\theta(x)$ の概念図が $x = \xi_1/n_0$ の関数として示されている。前者はEq. (3.1)で、後者はEq. (3.2b)で定義されている。矢印は高密度磁気ポーロン状態に対応し、 $x = 1$ はhomogeneous stateに対応する。

$$g(x)]\}^{1/2} - ISMn_0 + (1/v_m x) Y_s(M, T), \quad (3.4)$$

ここで

$$Y_s(M, T) = J(Q) S^2 M_f^2 - J(O) S^2 M^2 + k_B T [G(M_f) - G(M)]. \quad (3.5)$$

$F(x)$ および $\cos\theta(x)$ の x 依存性は図11.1(b)に示されている。Eq. (3.4)の最後の項は f -スピン系の自由エネルギーを与える。 $T < T_{NO}$ (T_{NO} は、伝導電子の存在しない時のNeel温度)で、 $Y_s(M, T)$ は M の小さい領域で(正の定数) + (正の M^2 に比例する項)という形、即ち

$$J(Q) M_f^2 + k_B T [G(M_f) - \ln(2S+1)] + A(T) M^2$$

で始まる。ここで

$$A(T) = \{-J(O) S^2 + 3 k_B TS / [2(S+1)]\} > 0,$$

一方 $T > T_{NO}$ では、 $M_f = 0$ であるので $Y_s(M, T)$ は $A(T) M^2$ の項から始まる。これに対して、Eq. (3.4)の d - f 交換相互作用を表す第3項は M に比例している。この事と x は十分大きくなる事を考え合わせると、安定状態では、 M は殆ど飽和($M \sim 1$)してしまう。以上の考察から、高密度磁気

ポーロン状態では、伝導電子密度は単位格子内の球の内部にかなり強く局在し、球内の f -スピンは完全に強磁性的に揃い、かつその磁化は殆ど飽和している事、一方球の外部では伝導電子は殆ど存在せず、反強磁性的の秩序が温存されている事が期待される。温度が上昇しても f -スピンの磁化を飽和させて安定状態を保つためには、 $M = 1 - S^{-1} \exp(-h/S)$ (ここで $h = [v_m IS n_0 x + 2 J(O) S^2] / (k_B T)$)、から解るように x が温度の増加関数であればよい。このことは、強磁性的な球の半径 R (Eq. (3.2a))が、温度とともに減少することを意味する。この温度依存性は、しかしながら、図11.4に示すように一般に非常に弱い。

今まで議論してきた高密度磁気ポーロン状態は、実は平均の伝導電子濃度 n_0 が比較的小さい場合に実現される。この状態はEq. (2.14)で言えば、 $\kappa_\sigma > 0$ の場合に対応している。次に n_0 の増加により何が起こるか考察する。Eq. (3.4)の第1項及び第2項は n_0 の増加とともに大きくなるし、またAppendix Aに示した様に $R/\gamma = (6/\pi x)^{1/3}$ の関係がある。従って、 n_0 の増加とともに、球の内部の強磁性的状態は保たれたまま最低自由エネルギー状態の x の値は減少し、その結果 (R/γ) は単位格子の境界に強磁性的状態の内部球が接する($R = \gamma$)まで増加するであろう。 $x = 6/\pi \sim 1.9$ で $R = \gamma$ となるので今まで示した全ての高密度磁気ポーロンに対する式は $x > 6/\pi$ でのみ成り立つ。より大きな伝導電子濃度 n_0 に対しては、以下に示す様に負の κ_σ に対応する新しい状態が最も安定な状態として存在しうる。この状態は、高密度磁気ポーロン状態と異なり、単位格子内に仮定した球の外部領域に伝導電子密度が集中し、球の内部には殆ど存在しない。これに対応し、 f -スピン系の状態も球の外部領域で f -スピンのcantあるいは強磁性状態が実現し、内部領域では殆ど反強磁性的の状態が保存されている。このため、以下では、この状態のことを高密度bubble状態と呼ぶことにする。

高密度bubble状態でもEq. (3.1)はそこでの $x = \xi_1/n_0$ と $p(x) = 1.0$ をそれぞれ $x = (\xi_1 - 2 \kappa_1)/n_0$ と $p(x) = x - 1$ に置き換える事により、自由エネルギーとして用いる事が出来る。ここで、 x 、 M 、および $\cos\theta$ は、単位格子の球の外部領域に対するパラメータであり、従って x は $x < [1 - (\pi/$

6)]⁻¹~2.1を満たす. x が $1.9 < x < 2.1$ を満たすときは, 少なくとも幾何学的には, 高密度磁気ポーラロンの結晶化および高密度bubbleの結晶化状態の両者が存在しうる. しかしながら, $x=2.0$ の高密度磁気ポーラロン状態はbubble状態と比較して既に不安定であることが以下の考察から示せる; 平均の伝導電子濃度 n_0 が次第に大きくなり高密度磁気ポーラロン状態として——従って, Eq. (3.1)を最小にする状態として—— $x=2.0$, $R=R_0$, $M=M_0$, 及び $\theta=\theta_0$ が求まったとする. この時, これらの値と全く同じ値を持つ高密度bubble状態を(仮想的に)考える. するとEq. (3.1)の第2項を除いては高密度磁気ポーラロン状態と高密度bubble状態の自由エネルギーは等しい事がわかる ($g(x)$ の x 依存性に関してはAppendix Bを参照のこと). 一方, 上の条件下では, Appendix Aで示した様にEq. (3.1)の第2項は, 高密度bubble状態の方が小さい. こうして $x=2.0$ では既に高密度bubble状態に転移していると理解される. 以上から, 高密度磁気ポーラロン状態から高密度bubble状態への転移は x の値が2よりもわずかな大きな値で, 従って, 高密度磁気ポーラロン状態での単位格子内部の強磁性体的球が, 単位格子の境界に接する以前に実現すると結論される.

高密度bubble状態での $\cos\theta$ の最大値はこの状態での x の最大値が $x=2.1$ なので

$$\cos\theta = 2.1\nu_m ISn_0 / \{2 [J(Q) - J(O)] S^2 M_f\}, \quad (3.6)$$

で与えられる. Eq. (3.6)が1.0より小さい場合は, 単位格子内の球の外部領域では $x=2.1$ で, かつ, f -スピンの磁化 M が M_f に等しい f -スピン系のcantした状態が実現しうる. この場合でも温度の上昇あるいは伝導電子濃度 n_0 の増加により f -スピン系は強磁性状態に転移する. Eq. (3.6)が1.0よりも大きいときは単位格子の球の外部領域で f -スピンの磁化が殆ど飽和した強磁性的な局在スピン状態が実現しうる. この場合 x の値は2.1よりも必ず小さくなる. [f -スピンの磁化が殆ど飽和することは, $M = 1 - S^{-1} \exp(-h/S)$, ここで $h = [v_m ISn_0 x + 2J(O)S^2]/(k_B T)$ から見れる. 高密度bubble状態では高密度磁気ポーラロン状態に比べ, x の値は小さいが n_0 は大きい. 従って高温を除いてかなり飽和する.]

次に高密度磁気ポーラロンおよび高密度bubble

の結晶化状態のhomogeneous stateに対する安定条件を調べよう. Homogeneous stateから結晶化状態への転移及びこの逆の転移は図11.1(b)からわかるように1次の相転移である. 従って安定条件を議論するにはhomogeneous stateの自由エネルギーと比較しなければならない. そのため

$$\Delta F = F(x, M, \cos\theta) - F(x_h = 1, M_h, \cos\theta_h)$$

を導入する. 前者が高密度磁気ポーラロンあるいはbubble状態の自由エネルギーで, 後者はhomogeneous stateのそれである. 添字 h はhomogeneous stateを意味する. $\Delta F < 0$ で前者が安定化される. 比較的伝導電子濃度 n_0 が小さいときは, 既に示したように高密度磁気ポーラロン状態が実現しうる. この時, homogeneous stateでは, n_0 が小さいので f -スピンのcantした状態が実現しているであろう. 高密度磁気ポーラロン状態での d - f 交換相互作用のエネルギーの得は1次の次数であり, かつ殆ど完全に得している. これに対しhomogeneous stateでのそれは d - f 交換相互作用の2次である (Eq. (3.3)で $x=1.0$ と置けば良い). 従って, 結晶化した際のこの d - f 交換相互作用での有利さが, 運動エネルギー, クーロンの静電エネルギー, 及び f -スピン系の歪みのエネルギーでのエネルギーの損失に打ち勝てば, $\Delta F < 0$ となり, 高密度磁気ポーラロンの結晶化状態は安定に存在する. 次に温度の上昇によりこの状態は不安定化することを示そう. 高密度磁気ポーラロン状態では, すでに述べたように強磁性的球の内部の磁化は $M \sim 1$ で与えられ, 殆ど飽和している. このような状態では, 参考文献5の図1に示したように, $Y_s(M, T)$ は温度の上昇とともに増加するので, 高密度磁気ポーラロン状態の自由エネルギーEq. (3.4)は温度とともに増加する. 一方homogeneous stateの自由エネルギー F_h は, Eq. (3.3)が示すように, f -スピン系がcant状態の時は温度に依存しない. 従ってhomogeneous stateの f -スピン系がcant状態にある限り温度の上昇とともに高密度磁気ポーラロン状態は不安定化する. Homogeneous stateが温度の上昇により強磁性状態になるとhomogeneous stateの自由エネルギーも温度に依存するので議論は厄介になるが,

$$\Delta Y_s = Y_s(M \sim 1, T) - Y_s(M_h, T) = -J(O) S^2 (M^2 - M_h^2)$$

$$+k_B T [G(M_h) - G(M)],$$

は、 $J(0)$ が負であること、 M_h の温度依存性は M に比べてかなり強いことを考慮すると、温度の増加関数であることが結論され、このことからhomogeneous stateが強磁性状態でも、高密度磁気ポーラロン状態は温度の上昇とともに不安定化されることがわかる。こうして、いずれにせよ、高密度磁気ポーラロン状態は温度の上昇とともに不安定化し、ある臨界温度でhomogeneous stateへと転移する。

伝導電子濃度 n_0 がより増加すると高密度磁気ポーラロン状態に比較して、高密度bubble状態が安定化される。この時、実現する f -スピン秩序により、次の3つの場合が考えられる：(a)高密度bubble状態の単位格子内の球の外部でcantした f -スピン秩序が実現している。一方、homogeneous stateでも f -スピン系はcantしている。(b)単位格子の球の外部で強磁性秩序が実現し、一方、homogeneous stateではcant状態が実現している。(c)単位格子の球の外部で強磁性秩序が実現し、homogeneous stateでも強磁性状態が実現している。高密度磁気ポーラロン状態から高密度bubble状態への転移濃度で(a)の場合が実現しても電子濃度 n_0 および温度の上昇により(b)および(c)の場合に移行する。この内(a)の場合の ΔF はEq. (3.3)からわかるように温度に依存しない。(b)は、上で述べた高密度磁気ポーラロンの場合と類似しているのでこれ以上議論しない。(c)の場合は、最も電子濃度が多い場合で、他の場合と安定化の機構が異なる。それを見るには絶対零度を考えれば良い。(c)ではともに強磁性秩序が実現しており、 $T = 0$ Kでは $M = M_h = 1.0$ であるので、 d - f 交換相互作用は、高密度bubble状態でもhomogeneous stateでも完全に得をしている。したがって d - f 交換相互作用は結晶化のための駆動力になりえない。この場合の結晶化の駆動力はbubble状態の単位格子内の球の内部でもととの反強磁性状態が保たれていることによる磁気的エネルギーの利得による。実際、このエネルギーは、 $-Y_s(M=1, T=0)(1 - 1/x)$ に比例する。ただし、 $Y_s(1, 0) > 0$, $1.0 < x < 2.1$ 。 n_0 の増加とともに x は減少するため、この安定化エネルギーは、 n_0 の増加とともに減少し、従ってある臨界濃度で高密度bubble状態は不安定化し、強磁性な磁気秩序を持つhomogeneous

stateへと転移する。また、有限温度では(電子濃度 n_0 は一定)、bubble状態での磁化 M を出来るだけ飽和値に保つため、また上述した安定化エネルギーを保つために、 x の値は温度とともに増加する必要がある。しかし、(c)の場合は今扱っている内で最も n_0 が大きい場合であるため、僅かな x の増加でさえ、運動エネルギーやクーロンの静電エネルギーの著しい増加を引き起こし、高密度bubble状態は不安定化してしまう。従って(c)の場合は、高密度磁気ポーラロン状態および他の高密度bubble状態と比べて、比較的低温でbubble状態が不安定化しhomogeneous stateへと転移する。

このようにして、高密度磁気ポーラロン状態、高密度bubble状態、及びhomogeneous stateの間の安定関係が理解される。

この節の最後に、簡単ではあるが、結晶化によって誘起される強磁性の自発磁化、 M_{ferro} 、について述べる。物質の飽和磁化を M_s とした時、 M_s で規格化された M_{ferro} の値は、高密度磁気ポーラロン状態及び高密度bubble状態の(b)と(c)の場合に対して、簡単なモデルの範囲内で $(M_{ferro}/M_s)_c = M/x$ で与えられる。一方、 f -スピン系がcantしている場合のhomogeneous stateでの自発磁化は

$$(M_{ferro}/M_s)_h = \nu_m n_0 IS / \{2 [J(Q) - J(0)]\} S^2.$$

で与えられる。高密度磁気ポーラロン状態の単位格子内の球内で、あるいは高密度bubble状態の単位格子内の球の外部領域で強磁性の磁気秩序が実現する条件は

$$\nu_m n_0 IS / \{2 [J(Q) - J(0)]\} S^2 > M_f/x.$$

で与えられることから、結晶化状態において誘起される自発磁化は、少なくとも絶対零度に於いては、 f -スピン系がcantしている場合のhomogeneous stateにおける値よりも(同一の電子濃度の場合)必ず小さくなる。高密度bubble状態の(a)の場合では用いたモデルの範囲内ではhomogeneous stateと同一の値が得られる。

11.4 11.2の定式化に基づく数値計算の結果

この節では、11.2節の定式化に基づく数値計算の結果を報告する。この機構の有力な候補は縮退したEuTeであるので、EuTeに対して適当と思われる次ぎのパラメータを用いて計算した： $m^*/m_e = 1.0$,⁶⁾ $IS = 0.35 eV$,¹⁸⁾ $\epsilon = 10.0$,¹⁹⁾ J

(Q) = 0.93K, ²⁰⁾ $J(O) = -0.57K$ ²⁰⁾ 及び $v_m = 70.9 \times 10^{-24} \text{cm}^3$, ²⁰⁾である. ここで m_e は自由電子の質量である. 縮退したEuTeでの伝導電子濃度としては $5 \times 10^{18} \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ という値が報告されている^{1,2)}. 我々の伝導電子密度の表現Eq. (2.14) は高密度磁気ポーラロン, 高密度bubble及びhomogeneous stateの3つの状態を記述出来, ここでの数値計算は原理的にはこの3つの状態の中から自動的に最も安定な状態を見出す事が出来る. しかし, 例えば, 高密度磁気ポーラロン状態から高密度bubble状態への転移濃度の近傍では, κ_σ の初期値を, 正, 負あるいは零とする事に依存して, 局所的な極小値に対応する3つの状態が求まる. この様な時は, エネルギーを比較する事により, 最も安定な状態を決定した.

この節での計算から, 11.3節で示した簡単なモデルに対する仮定及びそこから得られた結論が, 外部磁場の存在しない場合においては本質的に正しい事が理解されるだろう. この節での計算結果は, また, 11.3節での結論よりもっと詳細な情報を与えてくれ, より具体的な実験との比較が可能になる. 従って, 11.3節と11.4節は互いに相補的な関係にあり, ここで議論している機構のより深い理解に導くだろう.

11.4.1 高密度磁気ポーラロン状態の結晶化

最初に, $n_0 = 1.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の伝導電子濃度の場合の計算結果を示す. この濃度は, Oliveira達¹⁾の試料番号no. 9 及びno.102のEuTeに相当している. 以後, 特に図においては, 磁性原子1個当たりの伝導電子数 C を用いる事にする. ($C = n_0 / N_m$ で定義され, N_m は単位体積当たりの磁性原子数である.) 上に述べた $n_0 = 1.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ はEuTeの場合 $C = 0.001$ に対応する. さて, この研究の目的の一つは, homogeneous stateに対する結晶化状態の安定性を調べる事であるので, 図11.2に安定度の度合いを示す $(F - F_h) / N_m$ を示した. ここで F_h はhomogeneous stateの自由エネルギーである. この図からまずわかる事は, 計算に用いたパラメータでは, 絶対零度において, 高密度磁気ポーラロンの結晶化状態の方が, 通常期待されるhomogeneous stateよりも安定であるという事である. しかし, 結晶化状態は温度の上昇とともに不安定化し, ある臨界温度 T_i でhomogeneous

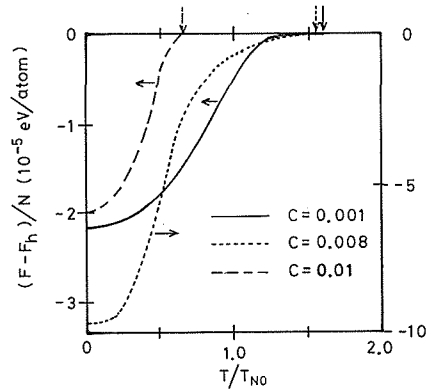


図11.2 Homogeneous stateから測定した結晶化状態の自由エネルギー (従って安定化エネルギー) が, $C = 0.001$, 0.008 及び 0.01 に対して, 温度の関数として示されている. C は, 磁性原子1個当たりの伝導電子数を表す. 図中の垂直な矢印は結晶化状態がhomogeneous stateへと転移する臨界温度を示す. $C = 0.001$ では高密度磁気ポーラロン状態が, $C = 0.008$ では高密度bubble状態のcase(b)の状態が, $C = 0.01$ では高密度bubble状態のcase(c)の状態が実現している (11.3参照). $C = 0.001$ と 0.01 の場合の y 軸の目盛りは左側, $C = 0.008$ の場合は右側である.

stateへと転移する. この例では T_i は約 $1.6 T_{No}$ である. 絶対零度における具体的な結晶化の構造を図11.3に示した: 図からわかるように結晶化の際の単位格子の1辺の長さ (2γ) は約 $50 \text{\AA}$ である. また11.3節で仮定した様に伝導電子のスピンは, 完全に分極している状態が求まっている. 単位格子内に仮定した内部球の内部での上向きスピンを持った伝導電子密度 $n_{1\uparrow}$ ($=\xi_1$) は $15.0n_0$ で, 一方, 外部球の外部での上向きスピンを持った伝導電子密度 $n_{3\uparrow}$ ($=\xi_1 - 2\kappa_1$) は $0.13n_0$ と非常に小さい. [内部球の内部 ($r < \alpha$) は, 以後, 領域 R_1 と呼び, 外部球の外部 ($r > \beta$) は領域 R_3 と呼ぶ. 中間領域である $\alpha < r < \beta$ は領域 R_2 と呼ぶ. $n_{1\uparrow}$ 及び $n_{3\uparrow}$ での添次1および3はこの意味で用いている.] この内部球内部への電子密度の集中化に伴い, f -スピン系の完全な強磁性的秩序が, 領域 R_1 ばかりでなく, 領域 R_2 の殆どの領域で実現している. 一方, 領域 R_3 では, 伝導電子の存在しない場合の反強磁性秩序が保たれている. 従って, 高密度磁気ポーラロン状態では単位格子内に1個の磁気ポーラロンが形成され, それが結晶中に周期的に存在していることになる. 高密度磁気ポーラロ

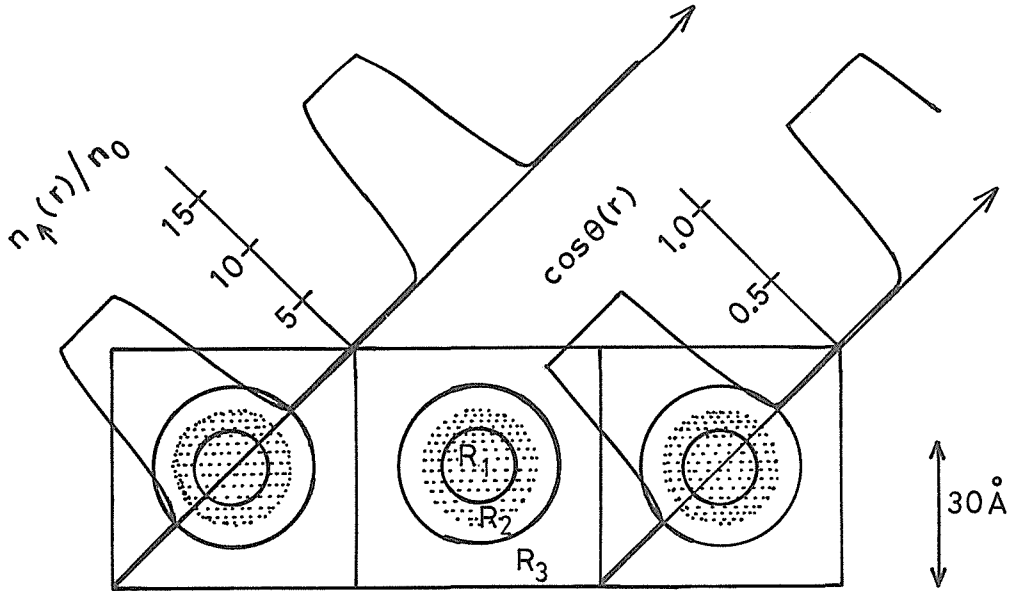


図11.3 $C=0.001$ の場合の絶対零度における高密度磁気ポーラロンの結晶化状態を、単体格子の体心を含む $\{1, 0, 0\}$ 面の内の一つの面上において概念的に示した。 n_0 で規格化された上向きスピンの伝導電子密度 $n_{\uparrow}(r)/n_0$ 及び f -スピンのcant角度 $\cos\theta(r)$ が、図に示した方向に関して示されている。点々で示されている領域は、 f -スピンの完全な強磁性状態が実現している領域である。領域 R_1 , R_2 及び R_3 の定義は本文を参照の事。

ン状態の温度依存性は図11.4に示した。図からわかる様に T_{No} 以下では、状態の温度依存性は非常に弱い。 $T > T_{No}$ では、結晶全体に互る f -スピン系の強磁性秩序が、結晶化状態でも homogeneous stateにおいても実現する。この温度領域でも、結晶化状態は、内部球内部での殆ど飽和した磁化による d - f 交換相互作用によるエネルギーの利得により、臨界温度 T_c までは安定に存在する。この様にここでの計算結果は、簡単なモデルから得られた11.3節での結論と非常に良く一致している。

以上からわかる様に、ここで用いたパラメータでは、温度の減少とともに homogeneous state から高密度磁気ポーラロンの結晶化状態への相転移が起こり得る。 R_1 領域に存在する伝導電子は、結晶全体に広がっているのではなく空間的に孤立しているので、この相転移に伴い伝導度はかなり小さくなる事が期待される。これが縮退した EuTe

で、温度の減少とともに観測される金属-非金属転移に対応すると考える事が出来る。さらに領域 R_3 での磁化は、 $T < T_{No}$ では、伝導電子が存在しない場合の反強磁性状態の磁化の値に等しく、かつ、 $T = T_{No}$ で零になる。この性質は、 f -スピン系の cant状態の特徴で、 d - f 交換相互作用の1次の範囲内では伝導電子濃度に依存しない。(この事は、Eq. (2.12)を、Eq. (2.13)に代入すればわかる。) この事と、 R_3 領域が結晶の大部分を占めている事を考慮すると、磁氣的帯磁率が伝導電子濃度によらず、 $T = T_{No}$ で鋭いピークを持つことが期待される。実験では、実際、伝導電子濃度に殆ど依存しない Neel 温度が観測されており、ここでの機構から予想される事と一致している。

11.4.2 高密度bubble状態の結晶化

さらに伝導電子濃度が多くなると、高密度bub-

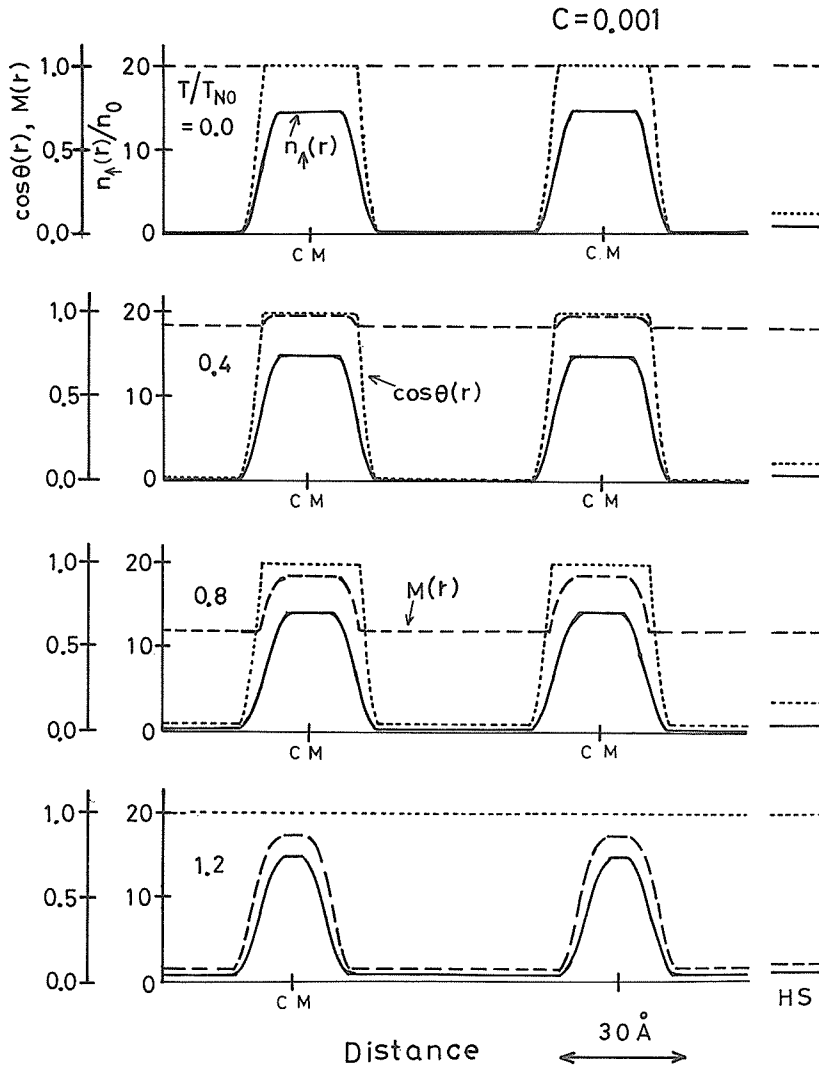


図11.4 $C=0.001$ での高密度磁気ポーラロン状態の温度変化が、 $T/T_{N0}=0.0, 0.4, 0.8$ と 1.2 の各々の温度に関して示されている。 $n_{\uparrow}(r)/n_0$ は太線、 f -スピンの磁化 $M(r)$ は破線、 f -スピンの $\cos\theta(r)$ は点線で示した。横軸は、図11.3に示した方向と一致している。図中の横軸上の記号CMは、単位格子内の磁気ポーラロンの中心を表す。右端に、比較のため、homogeneous stateでの $n_{\uparrow}/n_0$, M , $\cos\theta$ を示した。

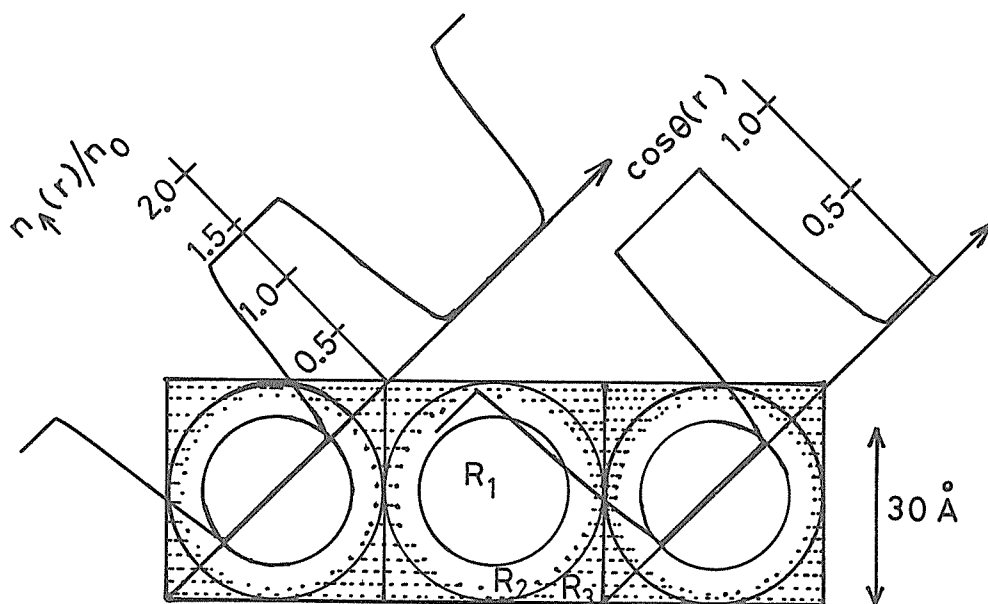


図11.5 $C=0.008$ の場合の絶対零度における高密度bubble状態の結晶化状態を概念的に示した。図に示した単位格子, $n_{\uparrow}(r)/n_0$, 及び $\cos\theta(r)$ の定義は図11.3の説明を参照のこと。

ble状態の結晶化が実現する様になる。その例を図11.5に示した。電子濃度は $n_0 = 1.13 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ($C=0.008$), 温度は絶対零度の結果である。この場合でも, 伝導電子のスピンは完全に分極している。しかし, 図からわかる様に, 領域 R_1 と領域 R_3 の情況が, 高密度磁気ポーラロンの場合と逆転している: $n_{3\uparrow}$ は $1.43n_0$ であり, $n_{1\uparrow}$ は $0.018n_0$ である。即ち, $n_{3\uparrow}$ は n_0 より大きく, 一方 $n_{1\uparrow}$ は極端に小さい。さらに, 強磁性的磁気秩序は, 主として, 領域 R_3 で実現し, 領域 R_1 は反強磁性状態のままである。高密度bubble状態の温度依存性は, 図11.6に示されている様に, かなり弱い。この情況は高密度磁気ポーラロンの場合と同様である。 $C=0.008$ の場合の高密度bubble状態からhomogeneous stateへの転移は, 図11.2からわかる様に $T_t = 1.55 T_{N0}$ で実現する。一方, 伝導電子濃度 $C=0.01$ の場合の転移温度は(図11.2参照) $C=0.001$ 及び 0.008 と比較してかなり低い。この理由は, 11.3節で述べた様に, $C=0.01$ でのhomogeneous stateの f -スピン状態は強磁性状態であるのに対し, $C=0.001$ 及び 0.008 でのそれはcant状態である事による。

次に伝導電子濃度の変化に伴う結晶化状態の変化の様子を議論する。図11.7(a)には, 高密度磁気ポーラロン状態での $n_{1\uparrow}/n_0$ と, 高密度bubble状態での $n_{3\uparrow}/n_0$ (これらは, 11.3節の x に対応する), 及び単位格子に関する3つのパラメータ α, β, γ が電子濃度 $C (= n_0/N_m)$ の関数として, 一方, 図11.7(b)には, $-(F-F_h)$ が同じく C の関数として示されている。結晶化状態の詳細な構造は, 図11.7(c)に複数の伝導電子濃度に対して示した。これらの図から, 次の特徴を見る事が出来る: 伝導電子濃度が増加するにつれて, 高密度磁気ポーロン状態での $n_{1\uparrow}/n_0$ は急速に減少し, 単位格子内の強磁性的な磁区は大きくなる。高密度磁気ポーロンから高密度bubble状態への転移は, 用いたパラメータの場合, $C=0.0066$ で起こる。この臨界濃度において, 高密度磁気ポーロン状態での $n_{1\uparrow}/n_0$ は2.5で, 高密度bubble状態での $n_{3\uparrow}/n_0$ は1.8であり, 11.3節での議論とconsistentである。ここでの計算では, 臨界濃度 $C=0.0066$ の高密度bubble状態においても, 領域 R_3 で f -スピンの強磁性的状態が実現しており, 従って, 11.3節で議論した(a)の状態は出現していない。領域 R_3 は, 結晶全体につ

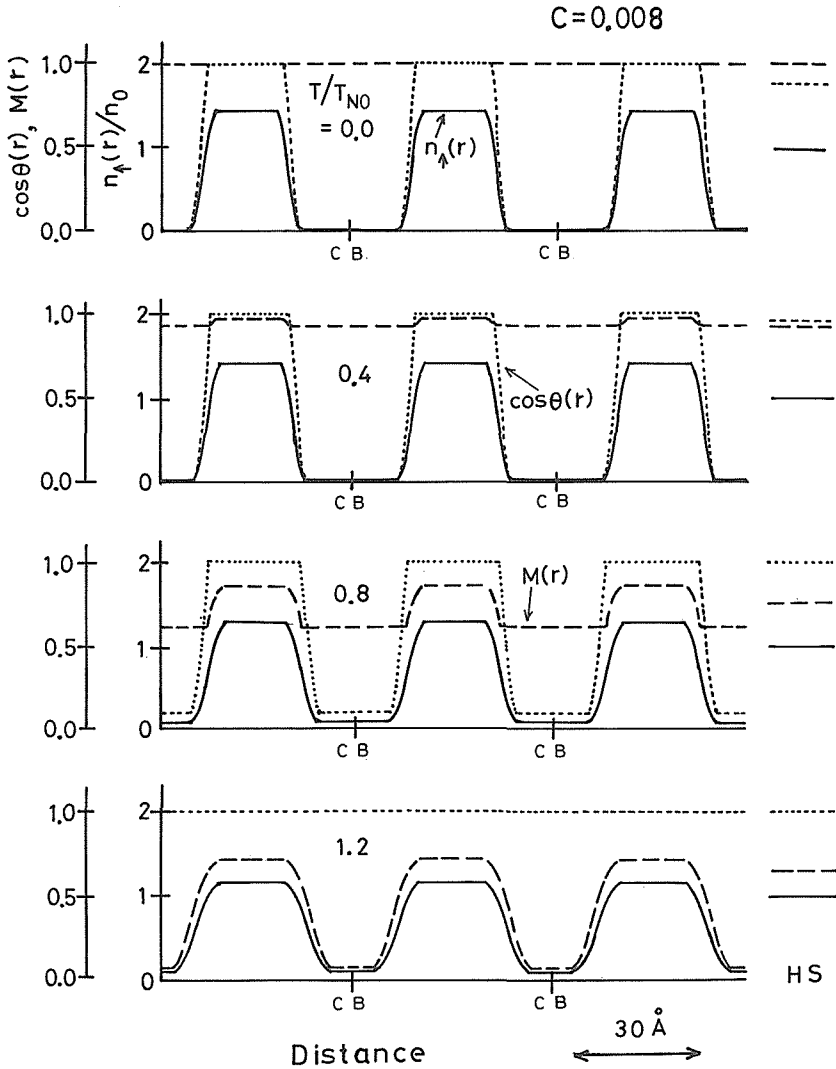


図11.6 $C=0.008$ での高密度bubble状態の温度変化が、 $T/T_{N0}=0.0, 0.4, 0.8$ と 1.2 の各々の温度に関して示されている。 $n_f(r)/n_0$ は太線、 f -スピンの磁化 $M(r)$ は破線、 f -スピンの $\cos\theta(r)$ は点線で示した。横軸は、図11.5に示した方向と一致している。図中の横軸上の記号CBは、単位格子内のbubbleの中心を表す。右端に、比較のため、homogeneous stateでの n_f/n_0 , M , $\cos\theta$ を示した。

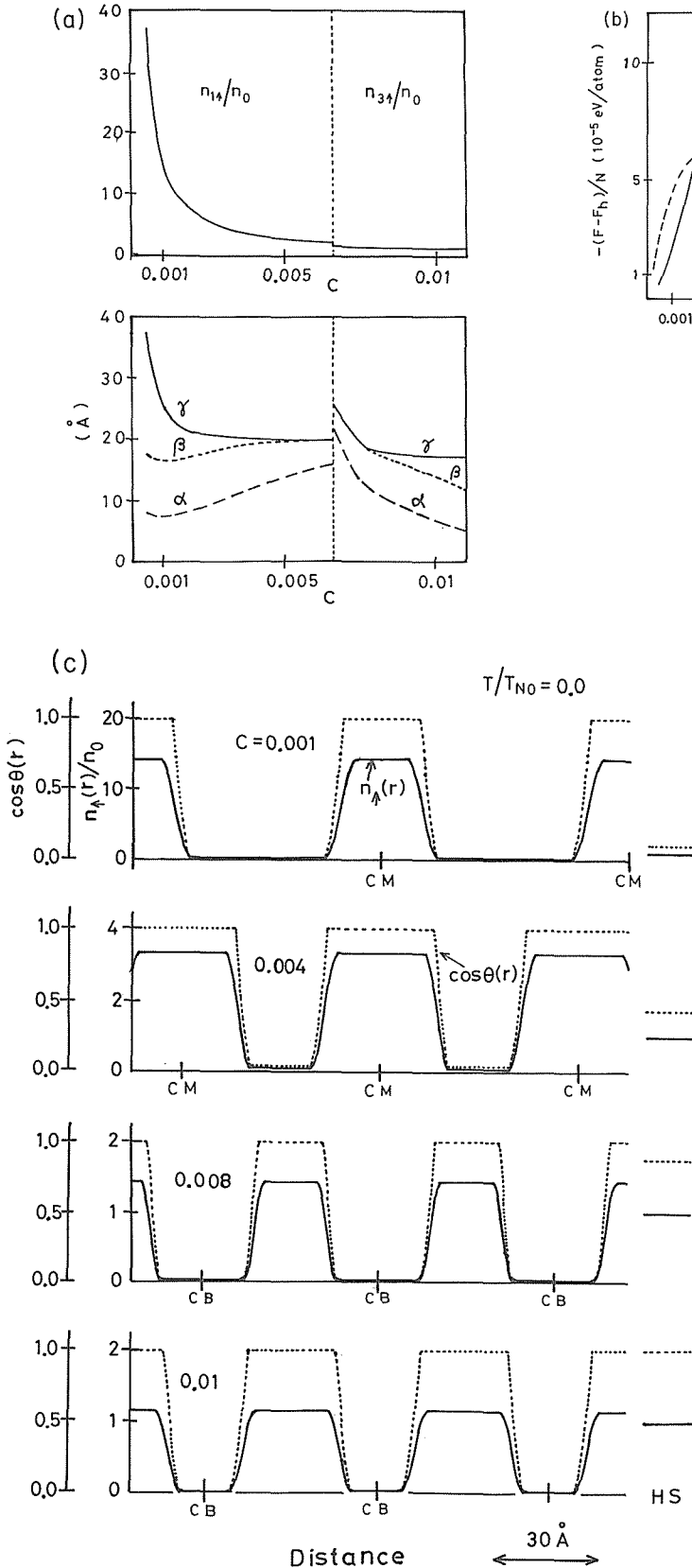


図11.7 絶対零度での結晶化状態の計算結果が電子濃度 C の関数としてまとめられている。図11.7(a)には、高密度磁気ポーロン状態の n_{14}/n_0 、高密度bubble状態の n_{34}/n_0 及び結晶化状態の単位格子に関するパラメータ α , β , γ を示した。図11.7(b)に、磁性原子1個当たりの安定化エネルギー $-(F-F_h)/N_m$ を太線で、電子1個当たりの安定化エネルギー $-(F-F_h)/n_0$ を破線で示した。図11.7(c)には、 $C=0.001$, 0.004 , 0.008 及び 0.01 での結晶化状態の概念的様子を示した。この内、前の2つは高密度磁気ポーロン状態、後の2つは高密度bubble状態である。 $n_{\uparrow}(r)/n_0$ は太線、 f -スピンの $\cos\theta(r)$ は点線で示した。横軸は、図11.3及び図11.5に示した方向と一致している。図中の横軸上の記号CMあるいはCBは、単位格子内の磁気ポーロンあるいはbubbleの中心を表す。右端に、比較のため、homogeneous stateでの $n_{\uparrow}/n_0$, $\cos\theta$ を示した。

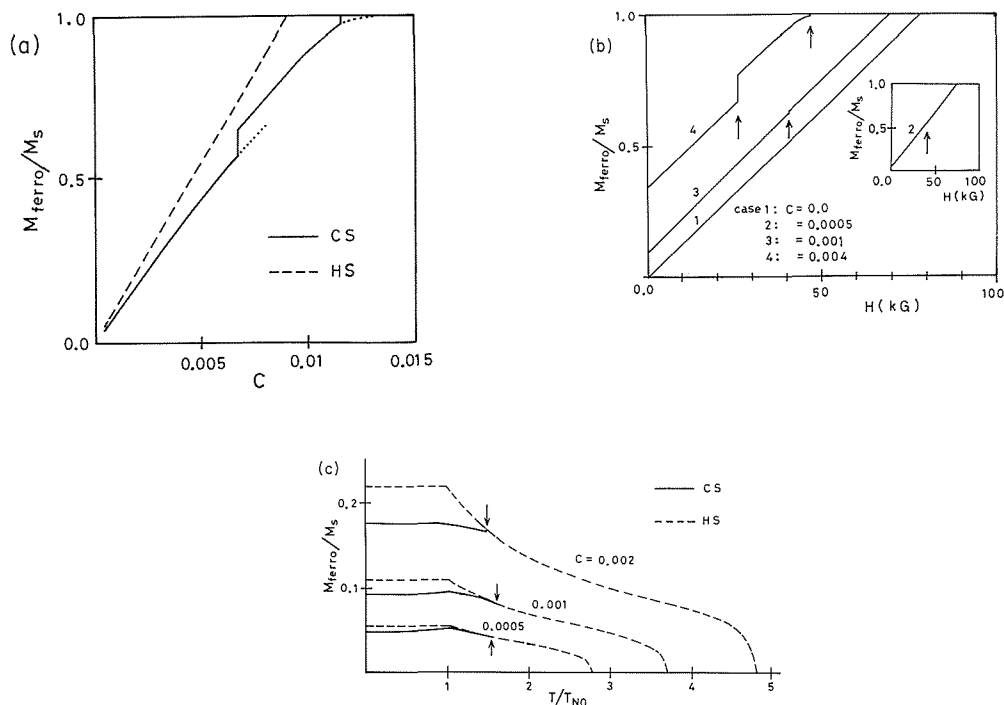


図11.8 絶対零度で誘起された強磁性的磁化を、飽和磁化で規格化された形、 M_{ferro}/M_s 、で図11.8(a)には伝導電子濃度 C の、図11.8(b)には外部磁場 H の関数として示した。一方図11.8(c)には M_{ferro}/M_s を温度の関数として示した。図11.8(a)及び8(c)の太線は結晶化状態の磁化を、破線はhomogeneous stateの磁化を示している。図11.8(b)での矢印は高密度磁気ポーロン状態からbubble状態へ、磁気ポーロン状態からhomogeneous stateへ、あるいはbubble状態からhomogeneous stateへの転移の臨界磁場を示す(本文参照)。図11.8(c)の矢印は、高密度磁気ポーロン状態からhomogeneous stateへの転移温度を示している。

ながっているの、伝導度の増加が臨界濃度近傍で期待できるであろう。さらに伝導電子濃度を増加すると高密度bubble状態は $C=0.011$ でhomogeneous stateへと転移する。これら全ての計算結果は、11.3節での結論と一致している。

11.4.3 誘起された強磁性的磁化とその実験との比較

今まで考察して来た結晶化に伴い、結晶中に自発磁化が現れる。この自発磁化に対する計算結果が、図11.8(a)では伝導電子濃度の、図11.8(b)では

外部磁場の、図11.8(c)では温度の関数としてそれぞれ示されている。ここで次ぎの点を注意して置きたい。即ち、今まで示した数値計算の結果は、11.3節での結論と非常に良く一致していた。しかし、これは外部磁場の存在しない場合であって、外部磁場の存在下では伝導電子密度が単位格子全体に互って広がるため、11.3節での議論に用いた仮定は成立しなくなる。従って、以下で述べる結果は、11.3節での定性的議論からは直接は結論されない。図11.8から次の事が理解される。(i)垂直帯磁率(これは、図11.8(b)において図の外部磁場

に関する1次導関数で定義される)の値は、伝導電子濃度に殆どよらない、即ち伝導電子が存在する場合でも、伝導電子が存在しない時の帯磁率の値と殆ど変わらないという結果が得られている。この事実は、EuTe¹⁾やGd_{3-x}□_xS₄⁸⁾で報告されている低磁場での磁化測定の結果と良く一致している。(ii)結晶化状態では、誘起された磁化の温度変化は非常に弱い。特にT_{No}以下では、図11.8(c)の実線に見られる様に磁化の値は殆ど一定である。この事も上条等のGd_{3-x}□_xS₄に対する実験結果⁹⁾と良く一致している。(iii)計算から求めた自発磁化の値は実験と良く一致している。実験結果によれば、参考文献1の試料番号102のEuTeでの M_{ferro}/M_s は約0.05である。この試料の伝導電子濃度は、 n_0 が 5.6×10^{18} から $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の間¹⁾にある。前者の場合は図11.8(b)のcase(2)($n_0 = 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)に近く、後者はcase(3)($n_0 = 1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)に近い。さて、case(2)での計算された自発磁化は、絶対零度で $M_{ferro}/M_s = 0.047$ となり、実験結果と良く一致する。一方、case(3)での計算値は $M_{ferro}/M_s = 0.09$ である。(iv)最後に、実験で観測されている外部磁場による非金属-金属転移について述べる。我々の系でも、外部磁場による非金属-金属転移が可能である。その例を図11.8(b)に示した。図11.8(b)のcase(2)及びcase(3)で、矢印によって示されている臨界磁場以下では、高密度磁気ポーラロン状態(非金属状態)が、一方この臨界磁場以上では、高密度bubble状態あるいはhomogeneous state(金属状態)が実現している。(case(2)及び(3)の場合、臨界磁場以上では高密度bubble状態とhomogeneous stateのエネルギーは殆ど等しかった。)Case(4)では、 $H = 27 \text{ KG}$ 以下では高密度磁気ポーラロン状態(非金属状態)が、 $H = 27$ から 47.5 KG の間では高密度bubble状態が、さらに $H = 47.5 \text{ KG}$ 以上ではhomogeneous state(金属状態)が実現している。それでは、これらの計算結果とEuTeでの実験結果と比較してみよう。EuTeの場合、温度が 4.2 K で自発磁化 $M_{ferro}/M_s = 0.05$ を示す試料では、Neel温度近傍で $H = 39 \text{ KG}$ の外部磁場の下で非金属-金属転移が観測されている¹⁾。 $H = 0$ で $M_{ferro}/M_s = 0.05$ の場合は、既に述べた様に図11.8(b)のcase(2)に対応する。計算結果は、この場合、絶対零度において 45 KG の臨界磁場で非金属-金属転移が期待できる事を示

しており、実験と良い対応を示している。もう一つの実験例はGd_{3-x}□_xS₄である。この物質では、自発磁化 $M_{ferro}/M_s = 0.33$ を持つ試料で、 5° K 以下で、20から30KGの間の臨界磁場で非金属-金属転移が観測されている。図11.8はGd_{3-x}□_xS₄に対するものではないけれども、幸いなことにGd_{3-x}□_xS₄のパラメータは、EuTeのそれと非常に類似している。例えば、ともに $S = 3.5$ である。EuTeでは、 $J(Q) - J(O) = 1.5 \text{ K}$ で $v_m = 70.9 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ である。一方、Gd_{3-x}□_xS₄では、 $J(Q) - J(O) = 1.4 \text{ K}$ で $v_m = 55.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ (ここで $J(Q) = 0.4 \text{ K}$ 及び $J(O) = -1.0 \text{ K}$,⁹⁾である。但し f -スピンのcantを支配するパラメータは、Eq. (2.12)からわかる様に、 $J(Q) - J(O)$ である。このパラメータ値は上記両物質に対してほぼ等しい。)さらに、有効質量や d - f 交換相互作用の値も2つの物質の間でそう異なっていないと期待される^{8,9,20)}。従って、実験での $M_{ferro}/M_s = 0.33$ が、図11.8(b)のcase(4)($M_{ferro}/M_s = 0.35$)に対応すると仮定しよう。Case(4)から期待される非金属-金属転移の臨界磁場は 27 KG である。この結果は、Gd_{3-x}□_xS₄の実験結果と良く一致している。

この様にして、高密度磁気ポーラロンの結晶化は、縮退磁性半導体における1つの重要な概念であるばかりでなく、低温における縮退したEuTe,そして多分Gd_{3-x}□_xS₄に対しても考慮すべき重要な機構であると考えられる。

11.5 議 論

以上の結果に基づき以下の点に関して議論する。

(i) ここでの実際の計算は縮退したEuTeを仮定してなされた。用いたパラメータ $m^* = m_e$ と $IS = 0.35 \text{ eV}$ は、EuTeに対して得られている、あるいは、推定されている上限の値と思われる²⁰⁾；ChoのEuOに対するバンド計算によれば、X点にあるバンドの底での有効質量は、 $m_1 = 0.96$, $m_t = 0.33$ で、従って、平均の有効質量は、 $0.55 m_e$ である。有効質量にこの平均値を用いると、結晶化状態は、ここで示した計算結果よりも不安定になる。一方、ここでの計算には電子間の交換相関効果が取り入れて無い。この効果を考慮すると、結晶化状態はより安定化する。また、現実のバンドの底は d -likeな性格のX点(3重縮退)にあるので、ここでの計算を軌道縮退のある場合に拡張する必要

もある。11.4節までに見てきたところでは、伝導電子濃度の縮退したEuTeに対して、高密度磁気ポーラロン状態の結晶化の機構はかなり有望な機構のように思える。幸いなことに、11.2節での我々の定式化は自然な形でより一般的、定量的な定式化へと移行できる。その様な定式化の下での新たな展開が望まれる。

(ii) ここでの計算結果は、ここで提案した機構が、EuTeばかりでなく、 $Gd_{3-x}\square_xS_4$ でも実現している可能性があることを示唆している。 $Gd_{3-x}\square_xS_4$ では、しかし、 Gd^{3+} の欠陥位置が不規則であることによる電子に対するポテンシャルの揺動が存在する。von Molnar達は、このポテンシャルの揺動によるAnderson局在がこの系で実現しているとして、伝導及び磁気的性質を議論している⁸⁾。このポテンシャルの揺動を考慮すると、高密度磁気ポーラロン状態や高密度bubble状態はより実現しやすくなる。但し、この場合は、非晶質的な高密度磁気ポーラロン状態やbubble状態という概念になる。

(iii) ここでの取り扱い、念頭に置いているEuTeが高温で金属状態である事もあって、不純物格子点のもつ正の電荷を様な背景電荷として考慮する以外、具体的な不純物ポテンシャルの効果は取り入れていない。しかし、不純物濃度が薄く、十分に不純物ポテンシャルが遮蔽されていない場合は、不純物ポテンシャルを陽に考慮する必要がある。この場合には、高密度磁気ポーラロンという概念に変わり、高密度束縛磁気ポーラロンという概念が生まれる。この場合も、我々の11.2節における定式化の拡張は、高密度束縛磁気ポーラロンのより一般的、定量的な扱いに導いてくれる。どのような条件の下で、高密度束縛磁気ポーラロンという概念から高密度磁気ポーラロンという概念に移り行くのか？、不純物格子点の有効電荷が+1価の場合(例えばEuTe_{1-x}I_x²²⁾)と+2価の場合(EuTeでは陰イオン欠陥の場合に相当)で高密度束縛磁気ポーラロン状態は、どのように異なるであろうか？、伝導帯の底の軌道縮退効果はこのような状態に対して、どのように影響を及ぼすであろうか？そして、それらは実験においてどのような形で現れるであろうか？これらは(i)で述べた事と合わせて現在研究中である。

(iv) ここでの研究が終わった後で、筆者は偶然

にも日本物理学会発行の雑誌'物理'²³⁾により、ここで述べた高密度磁気ポーラロン状態の結晶化状態からbubble状態への転移、及び高密度bubble状態からhomogeneous stateへの転移が、物質密度 $10^9 \sim 10^{15} g/cm^3$ の星のコア内での重力崩壊の過程における中性子過剰な原子核の相転移の様子と類似していることに気付いた。それによれば、原子核は原子核相と呼ばれる結晶化状態をとる。この状態は物質密度 $1.1 \times 10^{14} g/cm^3$ でbubble相へ転移し、さらにbubble相は、 $1.7 \times 10^{14} g/cm^3$ で一様核子物質状態(homogeneous state)へ転移するというのである^{23,24)}。両分野は、かたや固体物理、かたや宇宙物理と表面的には非常に異なっているけれども、磁気ポーロンと中性子過剰な原子核とを対応させる事により、驚くほどの類似性が浮かび上がる²⁵⁾。共通の基盤は、共に、かなり強い不均一状態を扱っていること、そして、その一様状態への転移を扱っている事である。この意味では、固体物理に限らず他の分野においても、ここで議論したと同様な現象が存在する可能性があるように思われる。

APPENDIX A

11.3節で述べた簡単なモデルは、エネルギー E_w を見積もるには簡単化し過ぎていて、(E_w の見積もりは)次の様にして求めた。11.3節では、高密度磁気ポーラロン状態での単位格子内の球の内部に完全にスピン分極した伝導電子密度が集中すると仮定した。これは $\xi_{\uparrow} = 2\kappa_{\uparrow}$

$$\frac{4}{3}\pi\alpha^3/(2\gamma)^3 = n_0/\xi_{\uparrow} = 1/x$$

と $\xi_{\downarrow} = \kappa_{\downarrow} = 0.0$ を意味する。一方、高密度bubble状態での簡単なモデルは $\xi_{\uparrow} = 0.0$, $x = -2\kappa_{\uparrow}/n_0$

$$\frac{8}{3}\pi\alpha^3/(2\gamma)^3 = n_0(x-1)/(-\kappa_{\uparrow}),$$

及び $\xi_{\downarrow} = \kappa_{\downarrow} = 0.0$ を意味する。そこでEq. (2.14)の伝導電子密度を用いて、高密度磁気ポーラロン状態に対しては $\xi_{\uparrow} = 2\kappa_{\uparrow}$ と $\xi_{\downarrow} = \kappa_{\downarrow} = 0.0$ を、高密度bubble状態に対しては $\xi_{\uparrow} = \xi_{\downarrow} = \kappa_{\downarrow} = 0.0$ の条件の下で、 E_w を計算すると

$$E_w = \frac{\alpha\pi^3}{(2\gamma)^3} \frac{(\pm\kappa_{\uparrow})\hbar^2}{18m^*} C_w \left[\frac{\alpha^2 + \alpha\beta + \beta^2}{3\alpha(\beta - \alpha)} \pm \frac{2(\alpha + \beta)}{\pi^2\alpha} \right] \quad (A1)$$

を得る。ここで±の符号は同じ順序でとる。+符号は高密度磁気ポーラロン状態に、-符号は高密度bubble状態に対応する。この後で簡単なモデルに対する残りの条件を、Eq. (A1)の鍵括弧[]の前の係数に代入すれば、 E_w は

$$E_w = C_k \hbar^2 n_0 p(x) / (2 m^* R^2),$$

の様に近似される。ここで、 $R = \alpha$ 、高密度磁気ポーラロンに対しては $p(x) = 1.0$ 、高密度bubble状態に対しては $p(x) = x - 1$ である。さらに、 C_k はEq. (A1)の鍵括弧[]に $(\pi^2/24) C_w$ を乗じたものである。明らかに C_k は α/β の関数であるが、ここでは次元解析の意味で一定とした。ここで、11.3節との関連で $x = 2.0$ における E_w の振る舞いを調べよう。 $x = 2.0$ では高密度磁気ポーラロン及び高密度bubble状態の両者に対して $R/\gamma = (3/\pi)^{1/3}$ であるので、 $x = 2.0$ では両タイプの結晶化が可能である。この時 R が同一な2つの状態の結晶化に対して、 C_w の値 [Eq. (2.15)参照] と $p(x)$ の値は等しい。一方Eq. (A1)の鍵括弧[]の第2項は高密度磁気ポーラロン状態では正で、高密度bubble状態では負である。従って、 $x = 2.0$ では、高密度bubble状態での C_k の値は高密度磁気ポーラロン状態のそれよりも小さい。即ち両結晶化状態の x の値が2.0でかつ R 値が同一の時、高密度bubble状態での E_w の値は高密度磁気ポーラロン状態のそれよりも小さくなる。

11.4節での E_w の計算は、11.3節及びAppendix Aで述べた方法を用いているのではなく、Eq. (2.14)によって与えられる伝導電子密度を用い、何等近似をする事無く、Eq. (2.5)を直接数値計算することにより求めた。

APPENDIX B

Eq. (2.6)で与えられるクーロンの静電エネルギーは、次の様にして計算した。伝導電子密度 $n(r)$ は次の関係を満たす周期関数である。

$$n(r+l) = n(r), \quad (B1)$$

ここで

$$l = 2 \gamma (l_x \hat{i} + l_y \hat{j} + l_z \hat{k}), \quad (B2)$$

であり、 l_x, l_y, l_z は整数である。従って、 $n(r)$ は

$$n(r) = \sum_G n(G) \exp(iG \cdot r), \quad (B3)$$

の様に展開される。 G は

$$G = (\pi/\gamma) (l_x \hat{i} + l_y \hat{j} + l_z \hat{k}), \quad (B4)$$

で定義される結晶化状態に対応する逆格子ベクトル

である。Eq. (B3)をEq. (2.6)に代入して、単位体積当たりの静電エネルギー

$$E_c = (2 \pi e^2 / \epsilon) \sum_{G \neq 0} [|n(G)|^2 / |G|^2] \quad (B5)$$

を得る。

11.4節での計算では、 $n(G)$ は直接 $n(r)$ から計算し、Eq. (B5)の逆格子ベクトルの総和は数値的に実行した。収束性はかなり良い。これに対し11.3節の簡単なモデルでの解析の際には、11.3節で述べた簡単なモデルに対する仮定を用いて、 E_c は次の様に近似される。

$$E_c = \frac{1}{2 \pi^5} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{2/3} (e^2 / \epsilon) n_0^2 R^2 g(x), \quad (B6)$$

ここで、 $g(x)$ は

$$g(x) = \begin{cases} x^{8/3} f(x) & \text{for 高密度磁気ポーラロン} \\ \frac{x^{8/3}}{(x-1)^{2/3}} f(x) & \text{for 高密度bubble} \end{cases} \quad (B7)$$

で、さらに $f(x)$ は

$$f(x) = \sum_{l_x} \sum_{l_y} \sum_{l_z} \frac{|\sin Z - Z \cos Z|^2}{(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)^4} \quad (B8)$$

で与えられる。Eq. (B8)での総和の際に、 $l_x = l_y = l_z = 0$ は除かれる。また Z は

$$Z = (6/\pi)^{1/3} \pi (l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)^{1/2}$$

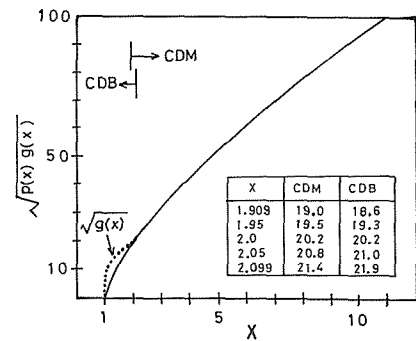


図11.9 $[p(x)g(x)]^{1/2}$ の振る舞いを x の関数として示した。 $p(x)$ はAppendix Aに示した様に、高密度磁気ポーラロンでは1.0、bubble状態では $x - 1$ である。一方 $g(x)$ はEq. (B7)で定義される。さらに $x < 1/[1 - (\pi/6)] = 2.099$ の領域でのbubble状態での $g(x)^{1/2}$ の値を点線で示した。1.909 $< x < 2.099$ では、幾何学的には高密度磁気ポーラロン (CDM) およびbubble状態 (CDB) の両者が実現しうる。特にこの領域での $[p(x)g(x)]^{1/2}$ の振るまいを、両者 (CDMとCDB) の場合に対して図中に表で示した。

$$\times \begin{cases} \left(\frac{1}{x}\right)^{1/3} & \text{for 高密度磁気ポーラロン} \\ \left(\frac{x-1}{x}\right)^{1/3} & \text{for 高密度bubble} \end{cases} \quad (\text{B9})$$

で与えられる。高密度磁気ポーラロン状態に対する式は $x > 6/\pi \sim 1.9$ で成立し、一方高密度bubble状態に対する式は $1.0 < x < 1/[1 - (\pi/6)] \sim 2.1$ で成立する。 $x=2.0$ （この時、幾何学的意味では、高密度磁気ポーラロン状態と高密度bubble状態の両状態が実現可能）では、 $g(x)$ の値は両結晶化状態で等しい。 $g(x)$ 及び $[p(x)g(x)]^{1/2}$ の振る舞いは図11.9に示されている。

参 考 文 献

- 1) N.F. Oliveira, Jr., S. Foner, Y. Shapira, and T. B. Reed, Phys. Rev. B **5**, 2634 (1972); Y. Shapira, S. Foner, N.F. Oliveira, Jr., and T.B. Reed, *ibid.* **5**, 2647 (1972).
- 2) J. Stankiewicz, S. von Molnar, and F. Holtzberg, J. Magn. Magn. Mater. **54-57**, 1217 (1986).
- 3) E.L. Nagaev, Zh. Eksp. Fiz. **54**, 228 (1968) [Sov. Phys.-JETP **27**, 122 (1968)].
- 4) M. Umehara and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 602 (1972).
- 5) M. Umehara and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. **40**, 340 (1976).
- 6) M. Umehara, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 1082 (1981); Phys. Rev. B **27**, 5669 (1983).
- 7) A. Mauger and D.L. Mills, Phys. Rev. B **31**, 8024 (1985).
- 8) S. von Molnar and F. Holtzberg, in *Magnetism and Magnetic Material-1972 (Denver)*, Proceedings of the 18th Annual Conference, edited by C.D. Graham and J.L. Rhyne (AIP, New York, 1973), p. 1259; T. Penny, F. Holtzberg, L.J. Tao, and S. von Molnar, in *Magnetism and Magnetic Materials-1973 (Boston)*, Proceedings of the 19th Annual Conference, edited by C.D. Graham and J.H. Rhyne (AIP, New York, 1974), p. 908; S. von Molnar and T. Penny, in *Localization and Metal-Insulator Transitions*, edited by H. Fritzsche and D. Adler (Plenum, New York, 1985), p. 183.
- 9) A. Kamijo, A. Takase, Y. Isikawa, S. Kunii, T. Suzuki, and T. Kasuya, J. Phys. (Paris) Colloq. **41**, C5-189 (1980).
- 10) M. Umehara and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. **40**, 13 (1976); M. Umehara, *ibid.* **45**, 1842 (1978).
- 11) V.A. Kashin and E.L. Nagaev, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **66**, 2105 (1974) [Sov. Phys.-JETP **39**, 1036 (1974)].
- 12) M. Umehara, J. Magn. Magn. Mater. **52**, 406 (1985).
- 13) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- 14) N.D. Mermin, Phys. Rev. **137**, A 1441 (1965).
- 15) C.F. von Weizsäcker, Z. Phys. **96**, 431 (1935).
- 16) E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc. **34**, 678 (1938).
- 17) W. Jones and W.H. Young, J. Phys. **C4**, 1322 (1971).
- 18) T. Kasuya and A. Yanase, Rev. Mod. Phys. **40**, 684 (1968).
- 19) For static dielectric constant ϵ , G.D. Holah, J.S. Webb, R.B. Dennis, and C.R. Pidgeon, Solid State Commun. **13**, 209 (1973); G. Güntherodt, Phys. Condens. Matter. **18**, 37 (1974). The magnitude used in the present paper for ϵ is slightly larger than values reported in their papers.
- 20) See, for example, P. Wachter, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneider and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1979), Chap. 19, p. 507.
- 21) S.J. Cho, Phys. Rev. **B1**, 4589 (1970).
- 22) J. Vitins and P. Wachter, Phys. Rev. **B12**, 3829 (1975).
- 23) 佐藤勝彦, 日本物理学会誌, **41**, 154 (1986).
- 24) See, for example, R. Ogasawara and K. Sato, Prog. Theor. Phys. **68**, 222 (1982).
- 25) 梅原雅捷, 日本物理学会誌, **41**, 587 (1986).
- 26) M. Umehara, Phys. Rev. **B36**, 574 (1987).
- 27) M. Umehara, Phys. Rev. **B33**, 4237 (1986).
- 28) M. Umehara, Phys. Rev. **B33**, 4245 (1986).

12. 残された問題と将来への展望

酸化ビスマスおよび関連化合物に関する5年間の研究を繰り返す時、解決されずに残された、あるいは、新たに提起された問題が多々あるといわざるをえない。

ハイテク用新材料としての条件は新機能特性を有することはもちろんであるが、長時間の使用に対して安定であるということも必要である。酸化ビスマス δ 相が使用中にイオン導電性を劣化させることの原因は明らかにされた (§ 2 参照) が、それを新材料創製に十分にfeed-backするまでには到っていない。

材料のもつ基本的な性質—材質—の研究において、構造解析はその出発点である。我々は科学技術振興調整費などの援助下で、X線回折法、中性子回折法あるいは高分解能電子顕微鏡法の高度化を計ってきており、室温状態の解析ではかなりの精度が得られるようになった。しかし、 Bi_2O_3 系におけるように、高温相が急冷により室温に凍結できない場合には、加熱中に生じる種々の相に対して、その場 (in-situ) での構造解析が必要である。この観点から、高精度の高温X線回折計の設置は今後のこの方面の、特に相平衡の研究において不可欠といえよう。

我々は Bi_2O_3 を1つの成分とする2成分系酸化物 (§ 2, 3) のみならず擬3成分系の場合 (§ 4) についても研究した。一方、酸素の一部をF, Clなどで置換することも試みた (§ 7, 8)。後者については、関連論文の報告例は未だ非常に少なく、系統的な実験はなされていない。しかし、断片的ながら、純酸化物系の場合に較べて、より低温で高いイオン導電率が測定されている。本研究グループのこれまでの限られた研究範囲では、Fの添加に際して、 δ 相は得られず、代りに ρ 相あるいは γ 相が得られている。これらは Bi_2O_3 系では準安定相としてのみ出現するものであり、学術的観点から興味深い。しかし、 δ 相との関連なども含めてさらに広範な研究が必要である。これについては、再編成された研究グループにおいて昭和63年度以降も継続されるはずである。

本グループの研究期間の終了間近になって、酸化ビスマス系の高 T_c 超電導体が発見された。我々は早速その結晶構造の解析に参画し、この結晶は変調構造を有することを最初に見出した。この構造変調のために従来の精密X線回折法あるいは中性子回折法は使えない。一方、高分解能電子顕微鏡法は有効であり、像強度の解析を通して金属原子の位置および占有率を決定することに成功した (§ 9)。本結晶の構造は層状であり、層の厚みと超電導性との関係も解明されつつある。これまでの構造化学の知識を踏まえて、さらに高い T_c を実現させるべく、マルチコア超電導研究プロジェクトとの協力体制の下で、今後の研究が展開されることを期待する。また、マルチコア研究費により設置予定の超高分解能電子顕微鏡により陽イオンのみならず陰イオンも直接観察可能になるならば、上記の残された問題の解決においても多大の貢献が期待される。

13. 研究成果

13.1 発表論文

- 1) N.D. Zakharov, M.A. Gribeluk, B.K. Vainshtein, O.N. Rozanova, K. Uchida and S. Horiuchi, "Structure of U-W oxides investigated by means of 1 MV high-resolution electron microscopy" *Acta Cryst.* **B39**, 575 (1983).
- 2) 田中順三, 野崎浩司, 堀内繁雄, 月岡正至, "Etude experimentale du comportement magnétique du $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_3$ préparé par la méthode de co-précipitation" *J. Physique*, **44**, L-129 (1983).
- 3) 堀内繁雄, 内田健治, 菊地 武, "Substitutional disorder in MgSb_2O_6 observed by 1 MV HRTEM" *Proc. 7th Int. Conf. HVEM (Berkeley, 1983)*, p. 35.
- 4) 堀内繁雄, 内田健治, 菊地 武, "Substitutional disorder in a trirutile-type MgSb_2O_6 crystal studied by 1 MV high-resolution transmission electron microscopy" *Trans. Jpn. Inst. Metals*, **24**, 443 (1983).
- 5) 田中順三, 高橋紘一郎, 雪野 健, 堀内繁雄, "Electrical conduction of $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_3$ with homogeneous ionic distribution" *Phys. Stat. Sol. (a)* **80**, 621 (1983).
- 6) 堀内繁雄, 松井良夫, "高分解能透過型電子顕微鏡による結晶構造象" *日本結晶学会誌*, **25**, 3 (1983).
- 7) 堀内繁雄, "電子顕微鏡内での構造変化の高分解能観察" *鉱物学雑誌*, **16**, 293 (1983).
- 8) 堀内繁雄, "電子顕微鏡で見る原子の世界" トリガー, 1983年9月号, p. 75.
- 9) 川田 功, 磯部光正, 増田安次, 坂内英典, 芝田研爾, 泉富士夫, 大隅一政, 宮武 浩, "TOF diffraction study of Fe_3O_4 single crystal" *KEK Internal* 83-4, 98 (1983).
- 10) 渡辺昭輝, "Stereochemical influence of the Bi^{3+} lone pair of electrons on polymorphism in Bi_2WO_6 " *Mat. Res. Bull.* **19**, 877 (1984).
- 11) 堀内繁雄, 泉富士夫, 菊地 武, 内田健治, "Spinodal decomposition in $\text{TiO}_2\cdot\text{SnO}_2$ studied by 1 MV HRTEM" *Phil. Mag. A*, **50**, L29 (1984).
- 12) 川原田洋, 大泊 徹, 堀内繁雄, "Structural study of PtSi/(111) Si interface with high-resolution electron microscopy" *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L799 (1984).
- 13) 川原田洋, 大泊 徹, 堀内繁雄, "Domain and interface structures of epitaxial PtSi" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **25**, 429 (1984).
- 14) 堀内繁雄, "原子顕微鏡で原子を見る" 現代化学, 1984年10月号, p. 50.
- 15) 堀内繁雄, "超高解像電子顕微鏡の現状と将来" 筑波研究コンソーシアム講演集, 1984年10月.
- 16) 泉富士夫, 三友 護, 板東義雄, "Rietveld refinement for calcium and yttrium containing α -sialons" *J. Mater. Sci.* **19**, 3115 (1984).
- 17) 三友 護, 泉富士夫, P. Greil, G. Petzow, "Thermal expansion of α -sialon ceramics" *Am. Ceram. Soc. Bull.* **63**, 730 (1984).
- 18) 渡辺 昇, 浅野 肇, 岩佐浩克, 佐藤節男, 村田秀明, 吹浦 健, 富吉昇一, 泉富士夫, 井上和彦, "Construction of high resolution powder diffractometer (HRP)" *KENS REPORT-V*, p. 93 (1984).
- 19) 渡辺 昇, 浅野 肇, 岩佐浩克, 佐藤節男, 村田秀明, 吹浦 健, 富吉昇一, 泉富士夫, 井上和彦, "Performance of high resolution powder diffractometer (HRP)" *KENS REPORT-V*, p. 97 (1984).
- 20) 浅野 肇, 吹浦 健, 村田秀明, 岩佐浩克, 富吉昇一, 泉富士夫, 佐藤節男, 渡辺 昇, "Medium-resolution powder diffractometer" *KENS REPORT-V*, p. 101 (1984).
- 21) 泉富士夫, 浅野 肇, 村田秀明, 吹浦 健, 岩佐浩克, 富吉昇一, 佐藤節男, 渡辺 昇,

- “Rietveld analysis with TOF neutron powder diffraction data taken on the MRP and HRP” KENS REPORT-V, p. 105 (1984).
- 22) 浅野 肇, 村田秀明, 吹浦 健, 泉富士夫, 富吉昇一, 岩佐浩克, 佐藤節男, 渡辺 昇, “Neutron diffraction of Ta_2D ” KENS REPORT-V, p. 109 (1984).
- 23) 三友 護, 泉富士夫, 板東義雄, 関川喜三, “Characterization of α -sialon ceramics” Proceeding of the first international symposium on ceramic components for engine, KTK Scientific Publishers, p. 377 (1984).
- 24) 浅野 肇, 村田秀明, 泉富士夫, 渡辺 昇, 林 昭彦, 上田 寛, 小菅皓二, 可知祐次, “Neutron diffraction study on the cation distribution in $CrTi_2Se_4$ ” KENS REPORT-V, p. 117 (1984).
- 25) 渡辺昭輝, 石沢伸夫, 加藤誠軌, “An outline of the structure of $7Bi_2O_3 \cdot 2WO_3$ and its solid solutions” J. Solid State Chem. **60**, 252 (1985).
- 26) 菊地 武, 梅原雅捷, “Relation between antimony content and lattice parameters of Sb-Sn Oxide” J. Mater. Sci. Let. **4**, 1051 (1985).
- 27) 小玉博志, 渡辺昭輝, “The relative stabilities of Bi_2MoO_6 polymorphs” J. Solid State Chem. **56** 225 (1985).
- 28) 堀内繁雄, 内田健治, “A β -phase based superstructure in Bi_2O_3 doped with PbF_2 ” J. Amer. Ceram. Soc. **68**, C-220 (1985).
- 29) 堀内繁雄, “Application of atomic-resolution electron microscopy to ceramic materials” Amer. Ceram. Soc. Bull. **64**, 1590 (1985).
- 30) 堀内繁雄, 松井良夫, 小野 晃, “Cation-conductive ceramics examined by 1 MV HRTEM” J Electron Microsc. **34**, 316 (1985).
- 31) 堀内繁雄, “Cation pathways in super-ionic conductors visualized by 1 MV HRTEM” 3rd Japan-China Electron Microscopy Seminar. 1985, p. 75.
- 32) 堀内繁雄, 内田健治, 小玉博志, “1 MV HRTEM observation on the irradiation-induced transition from crystalline to amorphous state in ceramic materials” Proc. Int. Symp. on in-situ experiments with HVEM. Osaka. Nov. 1985.
- 33) 堀内繁雄, “相分離初期過程の高分解能電顕観察” 日本金属学会セミナー, 局所領域のキャラクタリゼーション, 1985年, p. 73.
- 34) 堀内繁雄, “原子は本当に見えるのか” 化学と工業, **38**, 430 (1985). 新しい化学, (東京書籍, 1986), 296号, p. 1.
- 35) 泉富士夫, “X線および中性子回折図形のRietveld解析システム” 日本結晶学会誌, **27**, 23 (1985).
- 36) 泉富士夫, “X線および中性子回折図形のRietveld解析” 鉱物学雑誌, **17**, 37 (1985).
- 37) 泉富士夫, “単体, 無機化合物, 有機化合物の定圧モル熱容量” 電気化学便覧, 第4版, 丸善, p. 45 (1985).
- 38) 浅野 肇, 海野雅幸, 畑岡洋二, 清水佳昌, 大貫惇睦, 小松原武美, 泉富士夫, “The crystal structure of $LaCu_6$ ” J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 3358 (1985).
- 39) 村田秀明, 浅野 肇, 泉富士夫, 富吉昇一, 岩佐浩克, 佐藤節男, 渡辺 昇, “Refinement of the structure of Ta_2D by high-resolution powder neutron diffraction”, Trans. Jpn. Inst. Met. **26**, 795 (1985).
- 40) 梅原雅捷, “Electron crystallization in magnetic semiconductors” J. Magn. Magn. Mater. **52**, 406 (1985).
- 41) 渡辺昭輝, 菊地 武, “Cubic-hexagonal transformation of yttria-stabilized δ -bismuth sesquioxide, $Bi_{3-2x}Y_{2x}O_3$ ($x = 0.215-0.235$)” Solid State Ionics, **21**, 287 (1986).
- 42) 沼倉 宏, 小岩昌宏, 浅野 肇, 村田秀明, 泉富士夫, “X-ray diffraction study on the formation of γ titanium hydride”, Scr. Metall. **20**, 213 (1986).
- 43) 浅野 肇, 海野雅幸, 大貫惇睦, 小松原武美, 泉富士夫, 渡辺 昇, “Neutron diffraction study on the low-temperature monoclinic form of $CeCu_6$ ” J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 454 (1986).

- 44) 泉富士夫, “熱化学計算プログラム” 化学, 11 月号, S1 (1985).
- 45) 泉富士夫, “粉末回折のルネッサンス——Rietveld法とその周辺技術——” 現代化学, No 180, 54 (1986).
- 46) 板東義雄, 三友 護, 北見喜三, 泉富士夫, “Structure and composition analysis of silicoaluminium oxynitride polytypes by combined use of structure imaging and microanalysis” J. Microsc. **142**, 235 (1986).
- 47) 山田修輔, 大政正明, 堀内繁雄, “Textures in natural pyrolusite, β - MnO_2 , examined by 1 MV HRTEM” Acta Cryst. **B42**, 58 (1986).
- 48) 堀内繁雄, 小野 晃, “Superstructure of a NASICON-related compound, $\text{NH}_4\text{Ti}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ” J. Solid State Chem. **62**, 335 (1986).
- 49) S. Matsuura, T. Hino, K. Oba and S. Horiuchi, “Development of high sensitive imaging device for TEM” Proc. 11th Int. Cong. Electron Microsc. (Kyoto, 1986), p. 441.
- 50) 堀内繁雄, “High-resolution HVEM studies on ceramic materials” Proc. 11th Int. Cong. Electron Microsc. (Kyoto, 1986), p. 939.
- 51) H. Kawarada, M. Ishida, J. Nakanishi, I. Ohdomari and S. Horiuchi, “High-resolution electron microscopy of the PtSi-Si (III) interface” Phil. Mag. A. **54**, 729 (1986).
- 52) 梅原雅捷, “Theory for self-trapped holes in rare-gas solids. I. Formalism and result for solid argon” Phys. Rev. **B33**, 4237 (1986).
- 53) 梅原雅捷, “Theory for self-trapped holes in rare-gas solids. II. Systematic change in the series of Ne to Xe and its physical origin” Phys. Rev. **B33**, 4245 (1986).
- 54) 梅原雅捷, “星の重力崩壊と高密度磁気ポーロンの結晶化” 日本物理学会誌 **41**, 587 (1986).
- 55) 渡辺昭輝, 堀内繁雄, 小玉博志, “An outline of the structure of γ (H)-bismuth molybdate, Bi_2MoO_6 , by high-resolution transmission electron microscopy” J. Solid State Chem. **67**, 333 (1987).
- 56) P.J. Dordor, J. Tanaka and A. Watanabe, “Electrical characterization of phase transition in yttrium doped bismuth oxide, $\text{Bi}_{1.55}\text{Y}_{0.45}\text{O}_3$ ” Solid State Ionics, **25**, 177 (1987).
- 57) 小玉博志, 渡辺昭輝, 矢島祥行, “Synthesis of a new bismuth oxide fluoride with the γ - Bi_2O_3 structure type” J. Solid State Chem. **67**, 170 (1987).
- 58) 松井良夫, 高山英治, 小野 晃, 堀内繁雄, 加藤克夫, “High-resolution transmission electron microscopy of defects in high T_c superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ ” Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L777 (1987).
- 59) 梅原雅捷, “Crystallization of dense magnetic polarons in degenerate magnetic semiconductors” Phys. Rev. **B36**, 574 (1987).
- 60) 泉富士夫, 浅野 肇, 石垣 徹, 小野 晃, 岡村富士夫, “Crystal structure of a Ba-Y-Cu-O superconductor as revealed by Rietveld analysis of x-ray diffraction data” Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L611 (1987).
- 61) 泉富士夫, 浅野 肇, 石垣 徹, “A revised structural model for the Ba-Y-Cu-O superconductor” Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L617 (1987).
- 62) 泉富士夫, 浅野 肇, 石垣 徹, 室町英治, 内田吉茂, 渡辺 昇, 西川哲治, “Rietveld refinement of the structure of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ with neutron powder diffraction data” Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L649 (1987).
- 63) 浅野 肇, 海野雅幸, 大貫惇睦, 小松原武美, 泉富士夫, 渡辺 昇, “Neutron diffraction study on the low-temperature monoclinic form of PrCu_6 ” J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 2245 (1987).
- 64) 泉富士夫, “高 T_c 超伝導酸化物の結晶化学” 日経ニューマテリアル, 5月11日号, 61 (1987).
- 65) 泉富士夫, 浅野 肇, 石垣 徹, 室町英治, 松井良夫, 内田吉茂, “Crystal structure of $\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ” Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1153 (1987).
- 66) 泉富士夫, 浅野 肇, “高 T_c 超伝導体 $\text{Ba}_2\text{-YCu}_3\text{O}_{7-x}$ の Rietveld 解析” 応用物理, **56**, 1053 (1987).

- 67) 泉富士夫, 浅野 肇, 石垣 徹, 室町英治, 内田吉茂, 渡辺 昇, “Crystal structure of the orthorhombic form of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ at 42 K” Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1193 (1987).
- 68) 泉富士夫, 浅野 肇, 石垣 徹, 室町英治, 内田吉茂, 渡辺 昇, “Crystal structure of the tetragonal form of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ ”, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1214 (1987).
- 69) 浅野 肇, 泉富士夫, 渡辺 昇, “パルス中性子で見る高温超伝導酸化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ” 日本物理学会誌, **42**, 901 (1987).
- 70) 泉富士夫, “高 T_c 超伝導酸化物の結晶化学” 新超伝導体——開発の現状とその応用, 日経マグロウヒル, p. 179 (1987).
- 71) 泉富士夫, 竹川俊三, 松井良夫, 井伊伸夫, 浅野 肇, 石垣 徹, 渡辺 昇, “Crystal structure of the superconductor $\text{Ba}_{1.8}\text{Nd}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ” Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1616 (1987).
- 72) 浅野 肇, 泉富士夫, “酸化物高温超伝導体の結晶構造” 日本金属学会会報, **26**, 950 (1987).
- 73) 泉富士夫, “酸化物超伝導体の結晶構造” 新超伝導材料研究会 第2回シンポジウム・プロシーディング, p. 49 (1987).
- 74) 渡辺 昇, 浅野 肇, 岩佐浩克, 佐藤節夫, 村田秀明, 唐橋一浩, 富吉昇一, 泉富士夫, 井上和彦, “High resolution neutron powder diffractometer with a solid methane moderator at pulsed spallation neutron source”, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 1164 (1987).
- 75) 泉富士夫, 浅野 肇, “高温超伝導体の結晶学” 現代化学, 11月号, 16 (1987).
- 76) 浅野 肇, 滝田宏樹, 石垣 徹, 秋永広幸, 加藤英生, 升田公三, 泉富士夫, 渡辺 昇, “Crystal structure of $\text{Ba}_2\text{HoCu}_3\text{O}_{7-x}$ determined by neutron powder diffraction” Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1341 (1987).
- 77) 石垣 徹, 浅野 肇, 滝田宏樹, 加藤英生, 秋永広幸, 泉富士夫, 渡辺 昇, “Crystal structure of $\text{Ba}_2\text{ErCu}_3\text{O}_{7-x}$ determined by neutron powder diffraction” Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1681 (1987).
- 78) 山田修義, 船橋 達, 泉富士夫, 池亀峰秋, 大山哲雄, “Magnetic structure of intermetallic compound $\kappa\text{-Mn}_5\text{Ge}_2$ ” J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 4107 (1987).
- 79) 林 昭彦, 上田 寛, 小菅皓二, 村田秀明, 浅野 肇, 渡辺 昇, 泉富士夫, “Cation distribution in $(\text{M}', \text{M})_3\text{Se}_4$, I. $(\text{Cr}, \text{Ti})_3\text{Se}_4$ ” J. Solid State Chem. **67**, 346 (1987).
- 80) 林 昭彦, 上田 寛, 小菅皓二, 村田秀明, 浅野 肇, 渡辺 昇, 泉富士夫, “Cation distribution in $(\text{M}', \text{M})_3\text{Se}_4$, II. $(\text{V}, \text{Ti})_3\text{Se}_4$ and $(\text{Cr}, \text{V})_3\text{Se}_4$ ” J. Solid State Chem. **71**, 237 (1987).
- 81) 中井 泉, 泉富士夫, “結晶化学的視点から見た高温超伝導体” 固体物理, **22**, 989 (1987).
- 82) 泉富士夫, 浅野 肇, “酸素欠損三重ペロブスカイト型化合物の結晶化学” 化学と工業, **40**, 1000 (1987).
- 83) 泉富士夫, 浅野 肇, 村田秀明, 渡辺 昇, “Rietveld analysis of powder patterns obtained by TOF neutron diffraction using cold neutron sources” J. Appl. Crystallogr. **20**, 411 (1987).
- 84) 浅野 肇, 滝田宏樹, 石垣 徹, 泉富士夫, 室町英治, 内田吉茂, 渡辺 昇, “Neutron and x-ray diffraction studies of $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ” Physica, **148B**, 302 (1987).
- 85) 泉富士夫, 浅野 肇, 渡辺 昇, “Rietveld analysis of powder patterns obtained by TOF neutron diffraction using cold neutron sources”, Acta Crystallogr. **43A**, C-236 (1987).
- 86) 泉富士夫, 中井 泉, “高 T_c 超伝導体と関連化合物の結晶構造” 日本結晶学会誌, **29**, 365 (1987).
- 87) 小玉博志, 堀内繁雄, 渡辺昭輝, “The hydrothermal synthesis of bismuth oxide chlorides” J. Solid State Chem. **75**, 279 (1988).
- 88) 松井良夫, 前田 弘, 田中吉秋, 堀内繁雄, “High-resolution electron microscopy of modulated structure in the new high- T_c superconductors of the Bi-Sr-Ca-Cu-O system” Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L361 (1988).
- 89) 松井良夫, 前田 弘, 田中吉秋, 堀内繁雄, “Possible model of the modulated structure in high- T_c superconductor in a Bi-Sr-Ca-Cu-O

- system revealed by high-resolution electron microscopy" Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L372 (1988).
- 90) 松井良夫, 前田 弘, 田中吉秋, 堀内繁雄, "Twins and intergrowth in high- T_c Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor examined by high-resolution electron microscopy" Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L827 (1988).
- 91) 松井良夫, 竹川俊二, 野崎浩司, 梅園明弘, 高山英治, 堀内繁雄, "High-resolution electron microscopy of intergrowth and modulated structure in 110 K high- T_c superconductor $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{Cu}_3\text{O}_y$ " Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1241 (1988).
- 92) 堀内繁雄, 前田 弘, 田中吉秋, 松井良夫, "Structure analysis of the $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8.2}$ superconducting crystal based on the computer simulation of HRTEM images" Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1172 (1988).
- 93) 伊藤邦夫, 堀内繁雄, 牧島亮雄, 栗田恵輔, 魚本健人, 森 実, "材料の組織と機能" 材料テクノロジーNo.7, 東京大学出版会, 1988年.
- 94) 堀内繁雄, "電子顕微鏡で極微の世界を見る" UP, 東京大学出版会, No.18, p. 14 (1988).
- 95) 堀内繁雄, "超電導応用技術—超電導レンズを用いた電子顕微鏡" 京谷好泰, 萩原宏康 監修, シーエムシー, 1988年, p. 284.
- 96) 堀内繁雄, "高分解能電子顕微鏡像の観察, 解析法" 日本金属学会セミナー, 最近の電子顕微鏡と材料開発, 1988年, p. 1.
- 97) 泉富士夫, "高温超伝導の化学" 日本造船学会誌, 2月号, 36 (1988).
- 98) 泉富士夫, "酸化物超伝導体の結晶構造" 酸化物超伝導体の化学, 苗木和雄, 北沢宏一編, 講談社サイエンティフィク, p. 21 (1988).
- 99) 泉富士夫, "Ba-Y-Cu-O系超伝導体の構造解明をめぐる" Material Analysis and Characterization Science **2**, 2 (1988).
- 100) 泉富士夫, "高 T_c 超伝導酸化物の中性子 Rietveld解析" 「中性子回折による相転移前駆現象と結晶構造」専門研究会報告書, 京都大学原子炉実験所, p. 3 (1988).
- 101) 泉富士夫, "高温超伝導体の結晶・欠陥構造" エレクトロニク・セラミクス, **19**, 18 (1988).
- 102) 板東義雄, 木島 剛, 北見喜三, 田中順三, 泉富士夫, 横山政人, "Structure and composition analysis of superconducting Bi-Ca-Sr-Cu-O oxide by high-resolution analytical electron microscopy" Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L358 (1988).
- 103) 室町英治, 内田吉茂, 小野 晃, 泉富士夫, 小野田みつ子, 松井良夫, 小須田幸助, 竹川俊二, 加藤克夫, "Identification of the superconducting phase in the Bi-Ca-Sr-Cu-O system" Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L365 (1988).
- 104) 木島 剛, 田中順三, 板東義雄, 小野田みつ子, 泉富士夫, "Identification of a high- T_c superconducting phase in the Bi-Ca-Sr-Cu-O system", Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L369 (1988).
- 105) 前田裕宣, 小泉昭久, 番場成彦, 室町英治, 泉富士夫, 小野田みつ子, 黒田泰重, 円山 裕, 吉川雄三, 石井忠男, 飛田守孝, 山寄比登志, "EXAFS study on the local structure of a new high- T_c superconductor in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system" Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L807 (1988).
- 106) 泉富士夫, 室町英治, 小林美智子, 内田吉茂, 浅野 肇, 石垣 徹, 渡辺 昇, "Neutron diffraction study of nonstoichiometry in $\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ " Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L824 (1988).
- 107) 泉富士夫, "粉末回折パターンのシミュレーション" セラミクス, **23**, 557 (1988).

13.2 特許出願

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
59. 6 .14	59-122773	コエクリナイト型 Bi_2MoO_6 の合成法	小玉 博志 渡辺 昭輝
60. 6 .11	60-126447	六方晶系の層状構造を有するピスマス・イットリウム酸化物 $\text{Bi}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_3$ ($x = 0.215 \sim 0.235$) およびその製造法	渡辺 昭輝 菊地 武

61. 3 .31	61—73161	立法晶系の不定比パイロクロア型構造を有するナトリウム・ビスマス・チタン・タングステン酸化物およびその製造法	渡辺 昭輝 矢島 祥行
62. 4 .22	62—98889	4 ビスマス 3 ストロニウム 5 テルル酸化物, その製造法及びその複酸化物からなる酸素のイオン伝導材料	菊地 武 畑野 東一
62. 7 .21	62—181789	一般式 $\text{Bi}_{2-2x}\text{Ho}_{2x}\text{O}_3$ ($x=0.205\sim0.245$) で示される六方晶系の層状構造を有するビスマス・ホルミウム酸化物, その製造法および該化合物からなる酸素イオン伝導材料	渡辺 昭輝
62. 5 .21	62—124826	欠陥LaOF構造型ビスマス・ストロニウム・テルル複酸化物固溶体その製造法及び該固溶体からなる酸素の超イオン伝導材料	菊地 武 畑野 東一
63. 4 .20	63—97699	欠陥ホタル石型の超格子構造をもつビスマス・鉛・テルル複酸化物固溶体, その製造法及び該固溶体からなる酸素の超イオン伝導材料	畑野 東一 菊地 武 堀内 繁雄

13.4 謝 辞

本研究の遂行に際して、有益な御助言あるいは御助力を賜りました方々を次に記し深甚の謝意を表します：東工大 加藤誠軌教授、石沢伸夫助教授、鳥取大 岩原弘育教授、筑波大 浅野肇教授、高エネ研 渡辺昇教授、京大原子炉研 酒井宏博士、筑波大 大政正明助教授、山田修輔博士（現 東ソー）、早大 大泊厳教授、川原田洋博士（現 阪大）、三菱ガス化学 杉尾彰俊氏、下村正氏、小笠原一晴氏、金材技研 前田弘総合研究官、田中吉秋主任研究官、および、ボルドー大 Dr. P. Dordor.

13.3 受 賞

受賞者名	表彰名	表彰の内容	年月日
堀内 繁雄	科学技術庁 長官賞（第 10回研究功 績賞）	超高電圧高分解能電 子顕微鏡による結晶 欠陥の研究	59. 4 .19
堀内 繁雄	フルラス賞 （米国セラ ミック学 会）	セラミック材料の原 子直視電子顕微鏡法 に関する研究	59.10.29

発 行 日 昭和63年11月21日

無 機 材 質 研 究 所 研 究 報 告 書 第 54 号

酸化ビスマスに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒 305 茨城県つくば市並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
