

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	鉛を含むパイロクロア型およびペロブスカイト型複酸化物の結晶化学的研究
Title(English)	
著者(和文)	脇谷尚樹
Author(English)	Naoki Wakiya
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第2818号, 授与年月日:1995年11月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第2818号, Conferred date:1995/11/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

鉛を含むパイロクロア型および
ペロブスカイト型複酸化物の
結晶化学的研究

1995年

脇谷尚樹

目次	
第1章 序論	1
1-1 本研究の目的と研究計画	1
1-1-1 本研究の目的	1
1-1-2 研究計画	2
1-2 既往の研究	4
1-2-1 パイロクロア型構造	4
1-2-2 パイロクロア型構造をもつ複酸化物の概要	5
1-2-3 酸素欠損をもつパイロクロア型複酸化物の概要	8
1-2-4 鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の系における パイロクロア型複酸化物の共存の概略概要	9
(1) 鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の分類	9
(2) 鉛を含むペロブスカイト型複酸化物単結晶の育成	9
(3) 鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の結晶構造	10
(4) 鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の系における パイロクロア型複酸化物の組成	10
(5) パイロクロア型複酸化物の共存	11
1-2-5 ペロブスカイトとパイロクロアの関係に関する研究の概略	12
(1) 合成圧力による相変化	12
(2) 結晶構造	13
(3) 格子エネルギー	13
参考文献	14
図表	19
第2章 鉛を含まない $(A^{2+}, A^{4+})_2B^{4+}_2O_7$ 型のパイロクロア型複酸化物の 生成条件と合成	35
2-1 緒言	35
2-2 $(A^{2+}, A^{4+})_2B^{4+}_2O_7$ 型のパイロクロア型複酸化物の生成条件の提案	35
2-3 実験方法	36
2-3-1 試料の作製	36
2-3-2 粉末X線解析	37
2-3-3 密度測定	37
2-3-4 電気伝導度の測定方法	38
2-4 仮説の検証	38
2-5 $(Ca, Ce)_2Sn_2O_7$ および $(Sr, Ce)_2Sn_2O_7$ の合成ならびに結晶構造	39

2-5-1	単相領域	39
2-5-2	化学的性質	40
2-5-3	元素分析	40
2-5-4	Rietveld法による構造解析	41
2-5-5	格子定数の組成依存性	42
2-5-6	格子定数とAサイトイオンのイオン半径との間の関係	43
2-5-7	Ceの異常原子価の原因	43
2-6	(Ca,Ce) ₂ Sn ₂ O ₇ および(Sr,Ce) ₂ Sn ₂ O ₇ の電気伝導度	44
2-6-1	電気伝導度測定の方法	44
2-6-2	電気伝導度測定	45
2-6-3	電導機構の解釈	46
2-7	まとめ	47
	参考文献	49
	図表	50
第3章	鉛を含むパイロクロア型複酸化物の生成条件	69
3-1	緒言	69
3-2	実験方法	69
3-2-1	Pb-Mg-Nb-O系のパイロクロア型複酸化物単結晶の育成	69
3-2-2	元素分析	70
3-2-3	結晶構造解析	70
3-2-4	Pb-Mg-Nb-O系のパイロクロア型複酸化物焼結体の合成	71
3-3	結果と考察	72
3-3-1	空間群ならびにsite-preference	72
3-3-2	酸素量	73
3-4	鉛を含む立方晶のパイロクロア型複酸化物の生成条件の提案	74
3-5	Pb-Mg-Nb-O系における立方晶のパイロクロア型複酸化物の組成範囲	74
3-6	鉛を含むパイロクロア型複酸化物の生成条件の一般化	76
3-7	まとめ	78
	参考文献	80
	図表	82
第4章	鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の熱分解挙動	96
4-1	緒言	96
4-2	実験と結果	96
4-2-1	PMN単結晶の育成	96

4-2-2	熱分解後の組成および微構造の変化	96
4-2-3	写真法による研究	97
4-2-4	構造解析	98
4-3	考察	98
4-3-1	室温におけるPMNの結晶構造	98
4-3-2	PMNの結晶構造の温度変化	100
4-3-3	PMNとパイロクロア型複酸化物の結晶構造の関係	101
4-4	まとめ	102
	参考文献	104
	図表	105
第5章 鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の安定性と生成条件		121
5-1	緒言	121
5-2	実験方法	122
5-2-1	PZN単結晶の育成	122
5-2-2	焼結体試料の合成	122
5-2-3	試料の評価	123
5-3	結果と考察	123
5-3-1	PZNの熱安定性	123
5-3-2	部分置換によるPZN安定化機構	124
5-3-3	一般式 $Pb(B'B'')O_3$ を持つペロブスカイト型複酸化物の生成条件の再検討	126
5-4	まとめ	127
	参考文献	129
	図表	131
第6章 ペロブスカイト型複酸化物とパイロクロア型複酸化物の結晶構造の安定性の比較		142
6-1	緒言	142
6-2	$PbTiO_3$ (PT)合成時におけるパイロクロア型複酸化物の生成	142
6-2-1	バルクにおける生成	142
6-2-2	薄膜における生成	143
6-3	$Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT)合成時におけるパイロクロア型複酸化物の生成	145
6-4	$KTaO_3$ (KT)合成時におけるパイロクロア型複酸化物の生成	146
6-5	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN)合成時におけるパイロクロア型複酸化物の生成	147
6-5-1	バルクにおける生成	147

6-5-2 薄膜における生成	148
6-6 パイロクロア型複酸化物が共存する際の合成条件のまとめ	148
6-7 考察	149
6-7-1 格子エネルギーの関係	149
6-7-2 bond valenceの関係	152
6-8 まとめ	155
参考文献	157
図表	161
第7章 総括と今後の課題	178
7-1 総括	178
7-2 今後の課題	179
English abstract	181
本論文に関連した発表論文一覧	191
謝辞	192

第1章 序論

1-1 本研究の目的および研究計画

1-1-1 本研究の目的

今日の日本のハイテクの象徴として携帯電話やノート型パソコンといった超小型の電子機器の普及があげれる。これらの商品化は電子機器を構成している各素子のダウンサイジングが実現したために可能となったが、ダウンサイジングの一翼を担っているのが強誘電体および圧電体材料の軽薄短小化の実現である。強誘電体材料や圧電体材料としてはチタン酸バリウム(BaTiO_3 (BT))、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3 (ST))、チタン酸鉛(PbTiO_3 (PT))およびチタン酸ジルコン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT))といったセラミックスが通常用いられている。これらの材料は通常の焼結体として用いられる以外に薄膜としての利用も今日積極的に行われている。これらの材料はペロブスカイト型複酸化物であるが、PTやPZT薄膜を合成する際には焼結体として試料の合成を行う際には生成しない常誘電相であるパイロクロア型複酸化物がしばしば生成する。

一般式 $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ で記述される鉛を含むペロブスカイト型の結晶構造を持つ複酸化物の多くは緩和型の誘電特性（リラクサー特性）を持ち、BTやSTに比べて誘電率の最大値が大きく、また、誘電率が温度に対してブロードに変化するので誘電率の温度変化が比較的小さいという特徴を持っている。また B' と B'' の組み合わせが多数存在するため、固溶体を作ることにより比較的容易に様々な規格を満たすコンデンサーが実現できる。さらに合成時の焼成温度が低い（1000～1200°C）ため焼成時のエネルギー消費が少なく済む上、内部電極材料としてNiやCuといった安価な卑金属を用いることが可能なので生産コストを大幅に低下させることができる。このような様々な利点のために鉛を含むペロブスカイト型構造を持つ複酸化物では研究・開発の両面が幅広くなされている。しかしながらこれらの系では固相法を用いてペロブスカイト型複酸化物を合成する際、パイロクロア型複酸化物がしばしば生成して、製品の誘電特性や圧電特性を低下させるという問題がある。また、ペロブスカイト型複酸化物は高温で熱処理すると分解してパイロクロア型複酸化物が生成する。

このようなパイロクロア型複酸化物がしばしばペロブスカイト型複酸化物の合成時や分解時に生成しやすいという事実は、パイロクロア型複酸化物はペロブスカイト型複酸化物の関連構造であることを示唆している。しかしながら両構造の関連に関する研究例はほとんどみられない。また、上述のPTやPZTでは薄膜の合成時にパイロクロア型複酸化物が生成しやすいが、BTやSTでは生成例が見られない事実は、鉛を含む場合にはパイロクロア

型複酸化物が生成しやすいということを示唆していると考えられるが、その理由についても検討している研究例は見られない。

本研究では鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の系にパイロクロア型複酸化物が生成しやすい点に注目し、パイロクロア型複酸化物を鉛を含む場合と含まない場合に分類して①パイロクロア型複酸化物の生成条件を結晶化学的な観点から検討し、明らかにする②パイロクロア型複酸化物をペロブスカイト型複酸化物の関連構造としてとらえ、両構造の相互関係を明らかにするという2点を目的としている。

1-1-2 研究計画

本研究における具体的な目標は以下の通りである。

1. 鉛を含まないパイロクロア型複酸化物に対して結晶構造的な観点から生成条件を提案し、実際に新化合物を合成する。
2. 鉛を含むパイロクロア型複酸化物について生成条件を提案する。
3. 鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の系にパイロクロア型複酸化物がしばしば出現する理由を両化合物の結晶構造的な関係に基づいて比較検討する。
4. ペロブスカイト型複酸化物が最も生成しにくく、パイロクロア型複酸化物が生成しやすいと考えられる物質についてペロブスカイトの安定化機構を検討し、ペロブスカイト型複酸化物の安定性を一般化する。
5. 薄膜やゾルゲル法でペロブスカイト型複酸化物を合成する際には通常の固相法で試料を合成する際には生成しないパイロクロア型複酸化物が生成することが報告されている。この現象を整理することによりパイロクロア型複酸化物が生成する際の合成条件を一般化し、その原因を結晶化学的に検討する。

本研究の概要はFigure 1-1に図示したが、以下に具体的に記述する。

第2章では鉛を含まない球対称の電子配置を持つ陽イオンがAサイトを占有する場合の応用例として、Aサイトを価数の異なる陽イオンが占有する $(A^{2+}A^{4+})_2B^{4+}_2O_7$ 型のパイロクロア型複酸化物の生成条件を結晶構造の観点から考察し、提案することを目的とする。また本章では、新化合物の探索を行うことにより、提案した生成条件の妥当性の検討を行いつつ電気伝導度の測定を行うことによって結晶構造から予想される新化合物の特徴や物性を確認することも合わせて目的とする。

第3章ではでは非球対称の電子配置を持つ Pb^{2+} イオンがAサイトを占有するパイロクロ

ア型複酸化物について生成条件を明らかにすることを目的とする。ここで、球対称の陽イオンがAサイトを占有するパイロクロア型複酸化物はすべて立方晶（空間群Fd3m）に属するのに対し、 Pb^{2+} イオンがAサイトを占有するパイロクロア型複酸化物の場合には、その属する晶系は必ずしも立方晶に限らず、菱面体晶や斜方晶の対称性を持つものも存在する。そこで本章ではまず鉛を含む立方晶のパイロクロア型複酸化物に対して生成条件を提案した後、現在報告されている多くの鉛を含むパイロクロア型複酸化物の結晶構造と比較することにより、その生成条件を立方晶以外の対称性を持つ複酸化物に対して一般化することを行う。なお、立方晶のパイロクロア型複酸化物の生成条件は育成したPb-Mg-Nb-O系のパイロクロア型複酸化物の単結晶を用いた構造解析結果と、鉛を含む他の系におけるパイロクロア型複酸化物について報告されている構造解析結果に基づいて提案する。

パイロクロア型複酸化物はペロブスカイト型複酸化物の合成時や熱分解時にしばしば生成する。このことは両複酸化物の結晶構造的な類似性や生成の自由エネルギー差が小さいことを示唆していると考えられる。第2章ならびに第3章ではパイロクロア型複酸化物の立場からその生成条件を結晶構造的な観点から明らかにすることを目的とするが、第4章ではペロブスカイト型複酸化物の立場から熱分解時に生成するパイロクロア型複酸化物の組成や微構造の動力学的な変化を明らかにし、また、両複酸化物の結晶構造の関連を明らかにすることを目的とする。この目的を達成するため、PMNの単結晶を用いてペロブスカイト型複酸化物の熱分解後の組成や微構造の変化を調べ、また、室温から熱分解温度以上までの温度範囲における構造解析を行う。

第5章では単結晶としては合成が可能であるが、固相法やゾルゲル法では全くペロブスカイト型複酸化物が合成できない $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN)に関してこの単結晶を用いてその熱安定性を明らかにし、融液中で単結晶が育成が可能なる理由を検討する。一方PZNはAサイトまたはBサイトの一部を他の元素で置換することによりペロブスカイト型複酸化物が安定化されるが、その理由についても結晶化学的に検討する。さらに第5章では一般式 $Pb(B'B'')O_3$ で表される一連のペロブスカイト型複酸化物が安定に生成する条件を提案した。

代表的な強誘電体である $PbTiO_3$ (PT)、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT)および $KTaO_3$ (KT)の場合パイロクロア型複酸化物は固相法による試料合成時にも、試料の熱分解時にも生成しない。しかしながらこれらの複酸化物を薄膜として合成する場合やゾルゲル法で試料を合成する場合にはパイロクロア型複酸化物が生成しやすいことが報告されている。第6章ではこれまで報告されているこれらの複酸化物に関する文献を整理することによってパイロクロア型

複酸化物の生成する合成条件（特に合成温度）を系統的にまとめ、鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の系でパイロクロア型複酸化物が生成しやすい理由を格子エネルギー、Bond-Valence-Parameterの観点から結晶化学的に検討し、ペロブスカイト型複酸化物とパイロクロア型複酸化物の関係を明らかにすることを目的とする。

1-2 既往の研究

1-2-1 パイロクロア型構造

パイロクロア（黄緑石）とは天然に存在する鉱物名であり、これと同一の対称性を有する結晶構造は一般にパイロクロア型構造と呼ばれ、その化合物はパイロクロア型化合物と呼ばれる。立方晶のパイロクロア型構造を持つ化合物は一般式 $A_2B_2O_7$ で表され、空間群はダイヤモンドやスピネルと同じFd3m(International Table No.227)、 $Z=8$ である。パイロクロア型構造では陽イオン、陰イオンは共にそれぞれ2種類のサイトを占有しているため、結晶学的には一般式は $A_2B_2O_6O'$ と表記される。本論文では各サイトの記述はすべてBサイトを原点に選んで行うが、この場合Aサイトは16d、Bサイトは16c、Oサイトは48f、そしてO'サイトは8bサイトとなり、8aサイトはvacancyとなる。各イオンの原子座標ならびに各イオン間の原子間距離をTable 1-1.に示す。Table 1-1に示したように48fサイトのOイオンは座標にXパラメータを含んでいる。パイロクロア型構造では大きいAイオンは8配位を、小さなBイオンは6配位をとるがXパラメータの値のによってFigure 1-2 [1]に示したようにAおよびBサイトイオンの周りの配位多面体の形状は大きく変化する。すなわち、 $X=0.3125(=5/16)$ のときはBイオンのまわりの配位多面体は正八面体となり、 $X=0.375(=3/8)$ のときはAイオンは立方体となる。しかしながらパイロクロア型構造ではA,B両陽イオンともこのような理想的な配位をとらず、Xの値は0.3125と0.375の間の値をとっている。このようにXパラメータはパイロクロア型結晶構造を記述する際の重要なパラメータであるが、この値はX線または中性子線回折を用いた結晶構造解析を行わないと求めることができない。そこでこの値をイオン半径などから推定する試みもなされてきた。Nikiforov [2]は格子定数とA,B両イオンのイオン半径からXパラメータを推定する式を報告したが、この方法にはA,Bイオンの大きさの組み合わせによっては式が成立しないという欠点がある。Chakoumakos [3]はA,B両陽イオンのまわりの配位多面体に注目し、それぞれの陽イオンに配位している陰イオンとの距離の比をイオン半径の和の比Rで表し($R=(r_A+r_O)/(r_B+r_O)$)、これとXパラメータとの間の関係を440の既存のパイロクロア型化合物について回帰処理した結果として1つの多項式としてXパラメータを推定する式を

報告している。以下にChakoumakosの式を示す。

$$X = -0.751846 + 3.63005xR - 5.03230xR^2 + 3.57083xR^3 - 1.09316xR^4 + 0.051435xR^6 \quad (1-1)$$

パイロクロア型構造はしばしば陰イオンが不足している面心立方格子の蛍石構造であるとみなされる。この見方をする場合単位格子の稜の長さは蛍石構造の稜の長さの約2倍であり、Figure 1-3 [4] に示したように4個のⅠ型オクタントと4個のⅡ型オクタントとを組み合わせて表すことができる。それぞれのオクタントではAイオンおよびBイオンが隅および面心の位置を占め、酸素イオンが立方体内部の四面体に配位した位置を占有する。Ⅰ型オクタントでは左下隅のAイオンを原点にとるとAイオンが面の対角線上の位置に入り原点の反対側の酸素が抜けている。Ⅱ型オクタントでは右上隅のAイオンを原点にとるとAイオンが面の対角線上の位置を占め、原点の反対側の酸素が抜けている。そしてそれぞれのオクタントの中では、酸素空孔を埋めるように周りの酸素が移動している。このようにパイロクロア型構造を立方晶の蛍石型構造の派生構造であるという考え方は構造の理解を助ける上で都合がよい。しかしながら、実在のパイロクロア型構造はA,Bのイオン半径に合わせて全体が再充填した形となっており、蛍石の原型からはかなりずれたものとなっている。パイロクロア型化合物ではAサイトイオンは8配位であるが、これは8本の等価な結合から構成されているのではなく2本の等距離の短い結合 $d(A-O)$ と6本の等距離の長い結合 $d(A-O)$ からなる”3軸方向に押しつぶされた斜方面体 (scalenoedra, Figure 1-4 [5])に配位する形をとっている。また、Bサイトイオンは6配位であるが、配位多面体の形状はFigure 1-5 [5]に示したように逆三角プリズム型 (trigonal antiprism)にひずんだ八面体となっている。このためパイロクロア型構造は蛍石型構造の派生構造としてとらえるよりもひずんだ BO_6 八面体と A_2O 鎖の3次元ネットワークモデルで表現する方がよい。この表現方法はKnopら[6](Figure 1-6)、およびNyman [7](Figure 1-7)によって提案された。

1-2-2 パイロクロア型構造をもつ複酸化物の概要

疑似2元系のパイロクロア型複酸化物は一般式 $A_2B_2O_7$ で記述され、A,Bイオンの電荷の組み合わせとして $A^{3+}2B^{4+}2O_7$ 型および $A^{2+}2B^{5+}2O_7$ 型が存在し、 $A^{+}2B^{6+}2O_7$ 型については報告例が見られない。Figure 1-8(A)および(B)[8]にそれぞれ $A^{3+}2B^{4+}2O_7$ 型および $A^{2+}2B^{5+}2O_7$ 型のパイロクロア型複酸化物の生成マップを示す。これらパイロクロア型複酸化物の生成条件は既往の研究によりAおよびBイオンのイオン半径比 r_A/r_B というパラメータで整理でき、Shannonのイオン半径 [9]を用いて計算した場合、 $A^{3+}2B^{4+}2O_7$ 型パイロ

クロア型構造は $1.46 \leq r_A/r_B \leq 1.78$ の範囲で生成し[10]、 r_A/r_B がこの範囲よりも大きくなると斜方晶にひずんだ蛍石型構造の関連構造であるウェバーライト型構造 (Figure 1-9, [11])を持つ化合物($\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [12], $\text{Ln}_2(\text{Ln}, \text{B})_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{希土類元素}$, $\text{B}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$ [10, 13, 14])や層状ペロブスカイト構造を持つ化合物($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ および $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ [15-17])が生成する。

パイロクロア型複酸化物にはAおよびBサイトを同一の種類イオンが占有する型以外にAサイトまたはBサイトを電荷の異なる数種類のイオンが占有する(以下”混合陽イオン型”と呼ぶ)化合物が存在する。これらは大きく以下のように分類できる。

- ① $\text{A}^{3+}_2\text{B}^{4+}_2\text{O}_7$ のAサイトを混合陽イオンとしたもの
- ② $\text{A}^{3+}_2\text{B}^{4+}_2\text{O}_7$ のBサイトを混合陽イオンとしたもの
- ③ $\text{A}^{2+}_2\text{B}^{5+}_2\text{O}_7$ のAサイトを混合陽イオンとしたもの
- ④ $\text{A}^{2+}_2\text{B}^{5+}_2\text{O}_7$ のBサイトを混合陽イオンとしたもの
- ⑤ A, B両サイトとも混合陽イオンとしたもの

①の型のパイロクロア型複酸化物はCaughanourら [18]によって合成された $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (ジルコノライト; zirconolite) が初めての例である。Caughanourらは $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ は斜方晶またはそれより低い対称性に歪んだパイロクロア型構造であると報告したが、その後のPyatenkoら [19]およびRossel [20]による単結晶を用いた構造解析から、 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ は単斜晶系に属することが明らかにされている。

Knopら [21]はBイオンとしてTiを選び、Aサイトのイオンの組み合わせとして $\text{CaGe}(1200^\circ\text{C})$, $\text{SrGe}(1200^\circ\text{C})$, $\text{CaSn}(1500^\circ\text{C})$, $\text{CaZr}(1400^\circ\text{C})$, $\text{SrZr}(1400^\circ\text{C})$, $\text{CaCe}(1400^\circ\text{C})$, $\text{SrCe}(1400^\circ\text{C})$ を選択しパイロクロア型化合物の合成を試みた。しかしながら、どの組み合わせについてもパイロクロア型化合物は生成しなかったと報告している。McCauley [22]はKnopらの実験の追試を行い、 1250°C で焼成を行ったところ $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$ の組み合わせについてパイロクロア型化合物が生成すること、およびこの化合物は 1300°C 以上で CaTiO_3 , CeO_2 および未知相に分解することを発見した。そしてKnopらがこの組み合わせについてパイロクロア型化合物が得られなかったのはこの分解のためであろうとしている。McCauleyらはさらにAサイトイオンの組み合わせとして $\text{CaTh}(1700^\circ\text{C})$, $\text{CaZr}(1450^\circ\text{C})$, $\text{CaHf}(1450^\circ\text{C})$, $\text{CaSn}(1350^\circ\text{C})$, $\text{CaTh}(1200^\circ\text{C})$, $\text{CdCe}(1150^\circ\text{C})$, $\text{CdZr}(1350^\circ\text{C})$, $\text{CdHf}(1250^\circ\text{C})$, $\text{CdSn}(1250^\circ\text{C})$, $\text{SrZr}(1700^\circ\text{C})$, $\text{PbZr}(1350^\circ\text{C})$ および SrHf , SrSn , PbHf , PbSn を選択し、パイロク

ロア型化合物が生成するか調べている。その結果、CaCe以外の組み合わせとしてCdCeおよびCdZrの組み合わせについてパイロクロア型化合物が生成したと報告している。

McCaugheyらはこの結果に対し、Aサイト混合陽イオン型パイロクロア型化合物の生成条件として、平均イオン半径以外に2価と4価の陽イオンのイオン半径の差が0.023nm以下である必要があると提案している。なお、この型のパイロクロア型複酸化物は A^{4+} イオンとしてイオン半径の大きいアクチノイド元素を結晶構造内に取り込むことができるため（例、 $CaUTi_2O_7$ [23]）、人工岩石(SYNROC)として研究が行われている[24]。

②の型のパイロクロア型複酸化物は最初にMontmoryとBertaut [25]によって $Ln_2(BSb)_2O_7$ ($Ln=Pr-Lu$ および Y ; $B=Cr, Fe, Ga$)が報告されている。Golovshikovaら [26]はAイオンとしてBiを用い、 Bi_2FeNbO_7 , Bi_2ScNbO_7 , さらに $Bi_2(Mg_{2/3}Nb_{4/3})O_7$, $Bi_2(Ni_{2/3}Nb_{4/3})O_7$ が同様にパイロクロア型構造をとると報告している。その後Bernardら [27]多くの研究者らによりAサイトイオンとして Bi^{3+} を用いた一連の化合物 $Bi_2(BB')_2O_7$ ($B=Cr, Fe, Sc, In$; $B'=Nb, Ta, Sb$)が合成された。しかしながら、これらBiの系の化合物の真の空間群は Bi^{3+} の持つ孤立電子対のためにFd3mでない。 Bi^{3+} の持つ孤立電子対によるFd3mからの構造のずれは後にShannonら [28]も $Bi_2Sn_2O_7$ の系で報告している。

一方、Bサイトの平均電荷数が4となるように3価の陽イオンと W^{6+} を組み合わせ、 $A_2(B_{4/3}W_{2/3})O_7$ とした研究もBasileら [29], Subramanianら [30]によってなされている。しかしながら、これらは立方晶のパイロクロア型構造ではなく、菱面体晶に歪んでいる。

③の型のパイロクロア型複酸化物はChincholkar [31]によって $A^+A^{3+}B^{5+}_2O_7$ ($A^+=Li, Na, K$; $A^{3+}=La, Nd, Sm, Gd, Y$; $B^{5+}=V, Nb, Ta$)が報告されているが、Sleight [32]は追試を行ってもこれらの化合物は生成しなかったと報告しており、その生成は疑問視されている。

④の型のパイロクロア型複酸化物としては酸素欠損を持たない化合物としてはMatsuokara [33]による Cd_2TiWO_7 のみが報告されている。酸素欠損を持つ型については鉛を含む緩和型誘電体の系で多数報告されているがこれらについては後で述べる。

⑤の型のパイロクロア型複酸化物は非常に数多く報告されている [8]。しかし、次の

2種類： $A^{2+}A^{3+}B^{4+}B^{5+}O_7$ 型および $A^+A^{3+}B^{4+}B^{6+}O_7$ 型に大別できる。前者は、基本的には $A^{3+}2B^{4+}2O_7$ 型および $A^{2+}2B^{5+}2O_7$ 型のパイロクロア相の固溶体であると考えられるが、4種類の陽イオンが揃ってはじめてパイロクロア型構造を作るものも数多くみられる。たとえば $CaLaNbTiO_7$ はパイロクロア型構造となるが、 $Ca_2Nb_2O_7$ は蛍石型 [34]であり、 $La_2Ti_2O_7$ は層状ペロブスカイト型構造をとる [16]。また、前述のように1価と6価の陽イオンの組み合わせによるパイロクロア型化合物は現在まで報告されていないが、 $LiSmZrMoO_7$ 、 $NaSmZrMoO_7$ および $NaLaZrMoO_7$ などはパイロクロア型複酸化物を生成する [22]。

1-2-3 酸素欠損を持つパイロクロア型複酸化物の概要

ほとんどのパイロクロア型複酸化物は一般式 $A_2B_2O_7$ で表され欠陥を持たないが、欠陥を持つパイロクロア型複酸化物も報告されている。これらの欠陥を持つパイロクロア型複酸化物は

①O'サイト欠損型（一般式 $A_2B_2O_{6-x}$ 、 $0 \leq x \leq 1$ ）

②A、およびO'サイト欠損型（一般式 AB_2O_6 ）

の2種類に大別でき、Bサイト欠損型ならびにO'サイト欠損型は報告されていない[8]。欠損がAサイトおよびO'サイトで生じ、BサイトならびにO'サイトで生じない理由は結晶構造の特徴と結びつけて説明されている。すなわち、Figure 1-6に示したようにパイロクロア型構造の骨格は BO_6 八面体のネットワークが構成しており、七番目のO'の酸素ならびにAサイトイオンは結晶の骨格形成に対してあまり寄与していないため、AサイトイオンならびにO'イオンは欠損しやすいと説明されている[35]。欠損型のパイロクロア型複酸化物としては $Pb_2Ru_2O_{6.5}$ [36]、 $Tl_2Nb_2O_6$ [37]、 $Ag_2Sb_2O_6$ [38]、 $Bi_2Sc_2O_3$ 、 $Bi_2Ni_2O_6$ 、 $Bi_2Co_2O_6$ および $Bi_2Y_2O_6$ [39]などが報告されている。これら欠損型のパイロクロア型複酸化物は $Ag_2Sb_2O_6$ の例を除くと、Aサイトイオンが Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Tl^+ といった孤立電子対を持つイオンの場合に限られていることがわかる。これら孤立電子対を持つイオンを含むパイロクロア型複酸化物の中で Pb^{2+} を含むものは以下で記述する鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の系でしばしば共存する。

1-2-4 鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の系におけるパイロクロア型複酸化物の共存の概略

(1) 鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の分類

一般式 $Pb(B'B'')O_3$ で表される一連のペロブスカイト型複酸化物はSmolenskiiら [40-43]、Bokovら [44]およびFilip'evら [45]によって発見された。これらの多くは温度に対して散漫な相転移を示し、誘電率に周波数依存性が見られる(Figure 1-10)ことから緩和型誘電体(Relaxor)と呼ばれている。これらの材料は $BaTiO_3$ や $SrTiO_3$ よりも高い比誘電率を持つ上、 $1000\sim 1200^\circ C$ という低い焼成温度で合成できるという特徴を有するため、今日誘電体、圧電体および焦電体として研究と開発が広くなされている。これらの鉛を含むペロブスカイト型複酸化物は B' および B'' のイオンの価数の組み合わせから $Pb(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$ 、 $Pb(B^{2+}_{1/2}B^{6+}_{1/2})O_3$ 、 $Pb(B^{3+}_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$ 、 $Pb(B^{3+}_{2/3}B^{6+}_{1/3})O_3$ の4種類に分類できる。これらの代表的な化合物をTable 1-2に整理する。Table 1-2に示した多くの緩和型誘電体の中で $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN)は代表的材料であり様々な応用が期待されている[46-49]。

(2) 鉛を含むペロブスカイト型複酸化物単結晶の育成

鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の単結晶は過剰の PbO をフラックスとすることにより白金ルツボ中で比較的簡単に育成できる。このためこれらの系の単結晶は意欲的に育成されてきた。例えば、PMNの単結晶はBonnerら [50]、Afanas'evら [51]およびPetrovskiiら [52]によって、 $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PSN)の単結晶はFesenkoら [53]およびSmotrakovら [54]によって育成されている。また、緩和型の誘電体ではないが、PZTの単結晶はClarkeら [55]およびEremkinら [56]によって、PTな単結晶はSuchicitalら [57]によって育成されている。しかしながら、これらの多くの報告の中で結晶の育成条件はtry and errorにより経験的に求められているものが多い。そこで、単結晶の育成条件を合理的に決定するために高温DTAを用いて目的とするペロブスカイト型複酸化物と PbO の疑似2元系の状態図の液相線を決定している研究も見られる。Brunskillら [58, 59]はこの手法を用いて $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_3-PbO$ (PFN-PbO)系および $Pb(Mn_{1/2}Nb_{1/2})O_3-PbO$ (PMnN-PbO)系の液相線を求めた(Figure 1-11(a)および(b))。代表的な緩和型誘電体であるPMN系については同様にYeら [60]が液相線を決定している(Figure 1-12)。彼らは作成した液相線にもとづいて良質の大型の単結晶の育成を報告している。

(3) 鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の結晶構造

Table 1-2に示した種々の緩和型誘電体の系のペロブスカイト型複酸化物のうち、PMNの結晶構造に関しては多くの報告例が見られる[61-68]。PMNは立方晶のペロブスカイト型構造をとっているにもかかわらずこのように多くの構造解析報告がなされているのは、各イオンの原子位置は空間群 $Pm3m$ の特殊位置から変位していると考えられているためである。

なお、鉛を含む緩和型誘電体の結晶構造に関しては、上述のような巨視的な観点からとらえる研究以外に、Bサイトの秩序・無秩序状態に注目して微視的な観点からをとらえる研究例も広く行われている[69-86]。このような巨視的な観点と微視的な観点を結びつけるためにProuzetら[87]はEXAFSを用いてPMNの局所構造の解析を行っている。

(4) 鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の系におけるパイロクロア型複酸化物の組成

パイロクロア型複酸化物の組成についてもPb-Mg-Nb-O系に関して多くの研究例が見られる。Adrainovaら[88]は融液中からパイロクロア型複酸化物の単結晶の育成に成功し、その組成は $Pb_2Mg_{0.32}Nb_{1.87}O_7$ であったと報告している。この組成はまた、 $Pb_{1.83}Mg_{0.29}Nb_{1.71}O_{6.39}$ とも表記できるが、Shroutら[89]はこの組成を持つパイロクロア型複酸化物の焼結体を固相法で合成し、粉末X線回折データならびに誘電特性を報告している。一方、Gooら[90]はコロンバイト法を用いる方法と、直接PbO, MgOおよび Nb_2O_5 を混合する2つの固相法でPMNの焼結体を合成したところ、いずれの試料とも12vol%のパイロクロア型複酸化物が生成し、また微構造も同一であったことを報告している。Gooらはまた、透過型電子顕微鏡を用いて、アモルファスのPbOのマトリックス中に長方形の形状をしたパイロクロア型複酸化物が存在ことを観察し、エネルギー分散型X線分析装置(EDS)の薄膜近似で組成を分析を行ったところ組成は $Pb_{2.25}Mg_{0.27}Nb_{1.79}O_7$ であったと報告している。同様の研究はChenら[91]のよっても行われているが、Chenらは研磨したPMN焼結体の断面に角張ったパイロクロア型複酸化物があるのを観察し、波長分散型X線分析装置(WDS)を用いて分析した組成は $Pb_2Mg_{0.25}Nb_{1.75}O_{6.625}$ であったと報告している。このようにPb-Mg-Nb-O系におけるパイロクロア型複酸化物の組成については多くの研究者により種々の値が報告されている。

(5) パイロクロア型複酸化物の共存

鉛を含むペロブスカイト型複酸化物で特徴的なことは、上述したように試料の合成時にパイロクロア型複酸化物がしばしば生成しやすく [92-94]、またペロブスカイト型複酸化物が熱分解した際にもパイロクロア型複酸化物が生成する [95] という点である。特にPMNの系についてはKimら [95] により、熱分解反応は可逆的であり、熱分解して生成したパイロクロア型複酸化物はPbOの蒸気中でアニールするとペロブスカイト型のPMNに戻ることが明らかにされている。

このような現象のため、鉛を含むペロブスカイト型複酸化物に関する研究ではペロブスカイト型複酸化物の割合を両複酸化物の粉末 X 線回折図形における最強線（ペロブスカイトでは(110)、パイロクロアでは(111)）の強度を用いて以下の式で定性的に表示することが行われている。

$$\text{Perovskite}\% = \frac{I(\text{Perovskite}(110))}{I(\text{Perovskite}(110)) + I(\text{Pyrochlore}(111))} \times 100 \quad (1-1)$$

Lingら [96] は $\text{Pb}(\text{B}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{B}^{3+}_{1/2}\text{B}^{5+}_{1/2})\text{O}_3$ に対して Perovskite% はイオンの組み合わせによって大きく変化することを示した。

Perovskite% はまた、試料の合成方法によっても大きく変化することが知られている。例えばPMNの場合には固相法で試料を合成する際原料のPbO, MgOならびにNb₂O₅を同時に混合すると相当量のパイロクロア型複酸化物が残留してしまい焼成温度を変化させても Perovskite% は68~76%程度にとどまる [97]。Perovskite% はMgOを過剰に添加することにより多少改善されるがそれでもせいぜい83%程度である [97]。これに対してまずペロブスカイトのBサイトを占有するMgとNbをあらかじめ反応させてMgNb₂O₆（コロンバイト）を合成し、これとPbOを反応させると100%のPerovskite%が達成できる（コロンバイト法） [97]。このようにコロンバイト法を用いることによりパイロクロア型複酸化物の生成を抑制できる理由はこの手法によりPbOとNb₂O₅との選択的な反応を抑制できる（PbOとNb₂O₅が反応するとパイロクロア型複酸化物が生成してしまう）ためであると説明されている。しかしながらコロンバイト法はPMN単相の合成に対して必ずしも必要な手法ではない。Chaputら [98] はMg[Nb(OEt)₆]₂とPb₄O(O^tPr)₆またはPb(O^tBu)₂を原料とし、ソル・ゲル法を用いて直接PMNの合成に成功している。また、金ら [99] はPb, Mg, Nbを含む溶液を原料として噴霧熱分解法によってPMN単相の合成を報告している。

PMNは上述のように固相法でもペロブスカイト型複酸化物が合成でき、コロンバイト法のような手法を用いることにより単相の合成も可能である。これに対して

$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN)はPMNのMgをZnに置換しただけであるが、ペロブスカイト型複酸化物はコロンバイト法を用いても全く生成しない [100]。さらにPZNはゾルゲル法を用いて合成を試みても全くペロブスカイト型複酸化物は生成しない [101]。ところがPZNはPbOのフラックス中からは単結晶として簡単に育成できる [44]。また、PZNはAサイトまたはBサイトの一部を他の元素で置換するとペロブスカイト型複酸化物が生成するという特徴を持つ [102]。

一方、 PbTiO_3 (PT)や $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)は代表的な強誘電体材料であり、今日誘電体、圧電体材料として幅広く利用されている。これらの物質もAサイトを鉛が占有しているペロブスカイト型複酸化物である。しかしながらこれらを固相法で合成する際にはパイロクロア型複酸化物は全く生成せず、直接ペロブスカイト型複酸化物が生成する。ところがこれらの薄膜をスパッタ法やCVD法で合成する際にはしばしばパイロクロア型複酸化物が生成することが報告されている [103-106]。また、Pb,Tiを含むガラスを加熱処理して結晶化させる際にはアモルファスのガラス中からまず $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ なる組成のパイロクロア型複酸化物が析出し、さらに温度を上げるとその化合物は通常のペロブスカイト型複酸化物に相転移すると報告されている [107]。

1-2-5 ペロブスカイトとパイロクロアの関係に関する研究の概略

(1) 合成圧力による相変化

1-2-3 で一般式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ を持つパイロクロア型複酸化物の存在($\text{Bi}_2\text{Sc}_2\text{O}_6$, $\text{Bi}_2\text{Ni}_2\text{O}_6$, $\text{Bi}_2\text{Co}_2\text{O}_6$ および $\text{Bi}_2\text{Y}_2\text{O}_6$)を述べたが、Tomashpol'skiiら [39]はこれらは $600\sim 750^\circ\text{C}$ の温度で $60\sim 70\text{kbar}$ の加圧下ではペロブスカイト型複酸化物に相転移することを明らかにした。しかしながら、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ の組成をもつすべてのパイロクロア型複酸化物が必ずしも高圧下でペロブスカイト型に相転移しないことが $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ の系で報告されている [38]。

Tomashpol'skiiらはまた、大気圧下ではパイロクロア型複酸化物が生成するため合成できない $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Ga}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 組成をもつペロブスカイト型複酸化物が高圧下では合成できることを明らかにした(Figure 1-13)。これと同様の現象は1-2-4で述べたPZNの系でも報告されている(Figure 1-14) [108]。これらの高圧効果は配位数の変化で説明されている。すなわち、パイロクロアの場合Aサイトイオンの配位数は8、ペロブスカイトの配位数は12であるが一般に高圧下では配位数が増加するのでペロブスカイトが生成する説明されている [109]。

(2) 結晶構造

ペロブスカイトとパイロクロア型複酸化物の関係を結晶構造の観点から総括した研究は少ないが、鉛を含む緩和型誘電体の系ではLingら [96]が $\text{Pb}(\text{B}^{3+}_{1/2}\text{B}^{5+}_{1/2})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{B}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ の系についてペロブスカイト型複酸化物と共存するパイロクロア型複酸化物の格子定数を比較し(Figure 1-15)、格子定数の比、 $a(\text{pyrochlore})/a(\text{perovskite})$ はほぼ一定値を示すことを明らかにした(Table 1-3)。

(3) 格子エネルギー

Pannetier [110]は $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 組成をもつパイロクロアと ABO_3 組成をもつペロブスカイト型複酸化物について格子エネルギーを計算した。Pannetierは $\text{A}^{3+}_2\text{B}^{3+}_2\text{O}_6$ 型、 $\text{A}^{2+}_2\text{B}^{4+}_2\text{O}_6$ 型および $\text{A}^{+}_2\text{B}^{5+}_2\text{O}_6$ 型についてパイロクロア型複酸化物の48fの酸素のXパラメータを変化させて格子エネルギーを計算した(Figure 1-16)。彼らはペロブスカイトとパイロクロアの両構造における格子エネルギー差は小さく、Xパラメータが小さい場合にはペロブスカイト型が、逆にXパラメータが大きい場合にはパイロクロア型がエネルギー的に安定であることを報告している。

第1章参考文献

- [1] M. Faucher and P. Caro, *J. Solid State Chem.*, 12 1 (1975)
- [2] L. G. Nikiforov, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 17 347 (1972)
- [3] B. C. Chakoumakos, *J. Solid State Chem.*, 53 120 (1984)
- [4] F. S. ガラッソー著、加藤誠軌、植松敬三訳、『ファインセラミックスの結晶化学』
pp121、アグネ (1987)
- [5] R. A. McCauley, *J. Appl. Phys.*, 51 290 (1980)
- [6] O. Knop, F. Brisse, L. Castelliz and Sutarno, *Can. J. Chem.*, 43 2812 (1965)
- [7] H. Nyman, *J. Solid State Chem.*, 49 263 (1983)
- [8] M. A. Subramanian, G. Aravamudan and G. V. Subba Rao,
Prog. Solid State Chem., 15 55 (1983)
- [9] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32 751 (1976)
- [10] Allesin and Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 18 (1962)
- [11] J. G. Allpress and H. J. Rossell, *J. Solid State Chem.*, 27 105 (1979)
- [12] O. Knop, G. Demazeau and P. Hagemuller, *Can. J. Chem.*, 58 2221 (1980)
- [13] H. P. Rooksby and E. A. D. White, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47 94 (1964)
- [14] Y. Yokogawa, Y. Yoshimura and S. Somiya, *Mat. Res. Bull.*, 22 1449 (1987)
- [15] J. K. Brandon and H. D. Megaw, *Phil. Mag.*, 21 189 (1970)
- [16] N. Ishizawa, F. Marumo, T. Kawamura and M. Kimura, *Acta Cryst.*, B31 1912 (1975)
- [17] S. Nanamatsu, M. Kimura and T. Kawamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 38 817 (1975)
- [18] L. W. Coughanour, R. S. Roth, S. Marzullo and F. E. Sennet,
J. Res. Nat. Bur. Stand., 54 191 (1955)
- [19] Yu. A. Pyatenko and Z. V. Pudovkina, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 9 76 (1964)
- [20] H. J. Rossel, *Nature*, 283 282 (1980)
- [21] O. Knop, F. Brisse and L. Castelliz, *Can. J. Chem.*, 47 971 (1969)
- [22] R. A. McCauley and F. A. Hummel, *J. Solid State Chem.*, 33 99 (1980)
- [23] F. J. Dickson, K. D. Hawkins and T. J. White, *J. Solid State Chem.*, 82 146 (1989)
- [24] A. E. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware, W. Hibberson and A. Major,
Nature, 278 219 (1979)
- [25] M. C. Montmory and E. F. Bertaut, *Comt. Rend.*, 252C 4171 (1961)
- [26] G. I. Golovshchikova, V. A. Isupov, A. G. Tutov, I. E. Myl'nikova, P. A. Nikitina and

- O. Z. Tulinova, *Sov. Phys. Solid State*, 14 2539 (1973)
- [27] D. Bernard, J. Pannertier and J. Lucas, *Ferroelectrics*, 21 429 (1978)
- [28] R. D. Shannon, J. D. Bierlein, J. L. Gillson, G. A. Jones and A. W. Sleight,
J. Phys. Chem. Solids, 41 117 (1980)
- [29] F. Basile, P. Poix and A. Michel, *Ann. Chim.*, 2 283 (1977)
- [30] M. A. Subraminian, G. Aravamudan and G. V. Subba Rao,
Mat. Res. Bull., 14 1457 (1979)
- [31] V. S. Chincholkar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 2973 (1972)
- [32] A. W. Sleight, *Mat. Res. Bull.*, 9 1185 (1974)
- [33] T. Matsuoka, Y. Matsuo, H. Sasaki and S. Hayakawa,
J. Am. Ceram. Soc., 55 106 (1972)
- [34] F. Brisse, D. J. Stewart, V. Seidl and O. Knop, *Can. J. Chem.*, 50 3648 (1972)
- [35] 中平光興著、『結晶化学』pp.140、講談社
- [36] J. M. Longo, P. M. Racciah and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 4 191 (1969)
- [37] N. Ramadass, T. Palanisamy, J. Gopalakrishnan, G. Aravamudan and M. V. C. Sastri,
Solid State Commun., 17 545 (1975)
- [38] A. W. Sleight, *Mat. Res. Bull.*, 4 377 (1969)
- [39] Yu. Ya. Tomashpol'skii, E. V. Zubova, K. P. Burdina and Yu. N. Venevtsev,
Sov. Phys. Crystallogr., 13 859 (1969)
- [40] G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 3 1380 (1958)
- [41] G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaya, S. N. Popov and V. A. Isupov,
Sov. Phys. Tech. Phys., 3 1981 (1958)
- [42] G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaya and V. A. Isupov,
Sov. Phys. Solid State, 1 907 (1959)
- [43] V. A. Bokov and I. E. Myl'nikova, *Sov. Phys. Solid State*, 1 150 (1959)
- [44] V. A. Bokov and I. E. Myl'nikova, *Sov. Phys. Solid State*, 2 2428 (1961)
- [45] V. S. Filip'ev, M. F. Kuriyanov and E. G. Fesenko, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 8 630 (1964)
- [46] V. A. Bokov, I. E. Myl'nikova, *Sov. Phys. Solid State*, 3 613 (1961)
- [47] G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya,
Sov. Phys. Solid State (Engl. Transl.), 1 1429 (1960)
- [48] S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross,

- J. Am. Ceram. Soc., 67 311 (1984)
- [49] Landolt Bönstein, Ferroelectrics and Related Substances, New Series,
Vol. 16, p. 389. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981)
- [50] W. A. Bonner and L. G. Van Uiter, Mat. Res. Bull., 2 131 (1967)
- [51] I. I. Afanas'ev, A. A. Bereznoi, T. S. Bushneva and S. V. Proko'ev,
Sov. J. Opt. Technol., 44 613 (1977)
- [52] G. T. Petrovskii, I. A. Bonder', E. M. Andreev and L. N. Koroleva,
Inorg. Mater., 20 924 (1984)
- [53] E. G. Fesenko, E. A. Grigor'eva, A. Ya, Dantsiger, Yu. I. Golovko and S. I. Dudkina,
Bull. Acad. Sci., USSR, Phy. Ser., 34 2287 (1970)
- [54] V. G. Smotrakov, I. P. Raevskii, M. A. Malitskaya, S. M. Zaitsev, Yu. M. Popov and
N. A. Strekneva, Inorg. Mater., 19 105 (1983)
- [55] R. Clarke and R. W. Whatmore, J. Crystal Growth, 33 29 (1976)
- [56] V. V. Eremkin, V. G. Smotrakov, E. S. Tsikhotskiii, V. A. Aleshin and E. G. Fesenko,
Inorg. Mater., 23 247 (1987)
- [57] C. T. A. Suchicital and D. A. Payne, J. Crystal Growth, 104 211 (1990)
- [58] I. H. Brunskill, P. Tissot and H. Schmid, Thermochemica Acta, 49 351 (1981)
- [59] I. H. Brunskill, R. Boutellier, W. Depmeier and H. Schmid,
J. Crystal growth, 56 541 (1982)
- [60] Z. G. Ye, P. Tissot and H. Schmid, Mat. Res. Bull., 25 739 (1990)
- [61] L. A. Shebanov, P. P. Kapostins and J. A. Zvirgzds, Ferroelectrics, 56 53-56 (1984)
- [62] P. Bonneau, P. Garnier, E. Husson and A. Morell, Mat. Res. Bull., 24 201 (1989)
- [63] N. de Mathan, E. Husson, P. Gaucher and A. Morell, Mat. Res. Bull., 25 427 (1990)
- [64] N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarin, J. R. Gavarri, A. W. Hewat and A. Morell,
J. Phys. Condens. Matter, 3 8159 (1991)
- [65] N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarin and A. Morell, Mat. Res. Bull., 26 1167 (1991)
- [66] P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J. R. Gavarri, A. W. Hewat and
A. Morell., J. Solid State Chem., 91 350 (1991)
- [67] N. de Mathan, E. Husson and A. Morell, Mat. Res. Bull., 27 867 (1992)
- [68] N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarin and A. Morell, Mat. Res. Bull., 26 1167 (1991)
- [69] H. B. Krause, Acta Cryst., A35 1015 (1979)
- [70] N. Setter and L. E. Cross, J. Appl. Phys., 51 4356 (1980)

- [71] 野村昭一郎、内野研二、固体物理、18 71 (1982)
- [72] H. M. Chan, M. P. Harmer, A. Bhalla and L. E. Cross,
Jpn. J. Appl. Phys., 24 [Suppl. 24-2] 550 (1985)
- [73] C. A. Randall, D. J. Barber and R. W. Whatmore, J. Microscopy, 145 275 (1987)
- [74] E. Husson, M. Chubb and A. Morell, Mat. Res. Bull., 23 357 (1988)
- [75] T. R. Shrout, W. Huebner, C. A. Randall and A. D. Hilton, Ferroelectrics, 93 361 (1989)
- [76] A. D. Hilton, C. A. Randall, D. J. Barber and T. R. Shrout, Ferroelectrics, 93 379 (1989)
- [77] D. J. Barber, A. D. Hilton and K. Z. Baba-Kishi,
Br. Ceram. Proc., 41 [Electro ceramics] 139 (1989)
- [78] J. Chen, H. M. Chan and M. P. Harmer, J. Am. Ceram. Soc., 72 593 (1989)
- [79] C. A. Randall and A. S. Bhalla, Jpn. J. Appl. Phys., 29 327 (1990)
- [80] J. R. Kwon and W. K. Choo, J. Phys. Condens. Matter., 3 2147 (1991)
- [81] Z. Wu, Z. Gui, L. Li and X. Zhang, J. Appl. Phys., 72 5822 (1992)
- [82] 藤本正之、都竹浩一郎、セラミックス、27 713 (1992)
- [83] G. Drazic, M. Trontelj and D. Kolar, J. Mater. Sci., 28 4405 (1993)
- [84] C. Boulesteix, F. Varnier, A. Llebaria and E. Husson,
J. Solid State Chem., 108 141 (1994)
- [85] K. Park, L. Salamanca-Riba, M. Wuttig and D. Viehland, J. Mater. Sci., 29 1284 (1994)
- [86] M. Furuya, T. Mori and A. Ochi, J. Appl. Phys., 75 4144 (1994)
- [87] E. Prouzet, E. Husson, N. de Mathan and A. Morell,
J. Phys. Condens. Matter., 5 4889 (1993)
- [88] I. I. Adrianova, A. A. Berezhnoi, E. V. Nefedova, V. A. Pismennyi,
Yu. V. Popov and K. P. Skornyakova, Opt. Spectrosc., 36 547 (1974)
- [89] T. R. Shrout and S. L. Swartz, Mat. Res. Bull., 18 663 (1983)
- [90] E. Goo, T. Yamamoto and K. Okazaki, J. Am. Ceram. Soc., 69 C188, (1986)
- [91] J. Chen and M. P. Harmer, J. Am. Ceram. Soc., 73 68 (1990)
- [92] M. Yonezawa, Ceram. Bull., 62 1375 (1983)
- [93] M. Yonezawa and T. Ohno,
The Jpn.-U.S. Study Semin. Dielectric Piezoelectr. Ceram., T8 1 (1982)
- [94] C. H. Lu, N. Ishizawa, K. Shinozaki, N. Mizutani and M. Kato,
J. Mater. Sci. Lett., 7 1078 (1988)
- [95] B. H. Kim, O. Sakurai and N. Mizutani,

- Proc. 4th Fall Meeting the Ceram. Soc. Jpn., pp.290 (1991)
- [96] H. C. Ling, M. F. Yan and W. W. Rhodes, *Ferroelectrics*, 89 69 (1989)
- [97] S. L. Swartz and T. R. Shrout, *Mat. Res. Bull.*, 17 1245 (1982)
- [98] F. Chaput and J. P. Boilot, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 1335 (1989)
- [99] 金 福熙、植田和茂、桜井 修、水谷惟恭、
日本セラミックス協会学術論文誌、 100 246 (1992)
- [100] H. M. Jang, S. H. Oh and J. H. Moon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 82 (1992)
- [101] J. M. Hayes, T. R. Gururaja, G. L. Geoffroy and L. E. Cross, *Mater. Lett.*, 5 396 (1987)
- [102] O. Furukawa, Y. Yamashita, M. Harata, T. Takahashi and K. Inagaki.
Jpn. J. Appl. Phys., 24 [Suppl. 24-3] 96 (1985)
- [103] Y. Matsui, M. Okuyama, N. Fujita and Y. Hamakawa, *J. Appl. Phys.*, 52 5107 (1981)
- [104] K. Hirata, N. Hosokawa, T. Hase, T. Sakuma and Y. Miyasaka,
Jpn. J. Appl. Phys., 31 3021 (1992)
- [105] T. Mihara, S. Mochizuki, S. Kimura and R. Makabe,
Jpn. J. Appl. Phys., 31 1872 (1992)
- [106] J. H. Choi and H. G. Kim, *J. Appl. Phys.*, 74 6413 (1993)
- [107] F. W. Martin, *Phys. Chem. Glass.*, 6 143 (1965)
- [108] Y. Matsuo, H. Sasaki, S. Hayakawa, F. Kanamaru and M. Koizumi,
J. Am. Ceram. Soc., 52 516 (1969)
- [109] 松尾嘉浩、窯業協会誌、 78 46 (1970)
- [110] J. Pannetier, *J. Phys. Chem. Solids*, 34 583 (1973)
- [111] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya and S. N. Popov,
Sov. Phys. Solid State, 2 2584 (1961)

(Chap. 1)

序論

パイロクロア型複酸化物

鉛を含まない (球対称イオン)

(Chap. 2)

$(A^{2+}A^{4+})_2B^{4+}2O_7$ 型
の生成条件の提案 & 新化合物合成

鉛を含む (非球対称イオン)

(Chap. 3)

- ・ 緩和型誘電体 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) の系のパイロクロア型複酸化物 (立方晶) の単結晶構造解析 → 生成条件の提案
- ・ 非立方晶のパイロクロア型複酸化物との比較

ペロブスカイト型複酸化物

鉛を含む (非球対称イオン)

(熱分解)

PMN → パイロクロア型複酸化物

(Chap. 4)

- ・ 組成および微構造の変化
- ・ 結晶構造の温度変化と熱分解

ペロブスカイト型の複酸化物が
非常に不安定な $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN)

(Chap. 5)

- ・ ペロブスカイト型複酸化物の安定化機構の推定
- ・ $Pb(B'B'')O_3$ 型ペロブスカイト型複酸化物の生成条件の提案

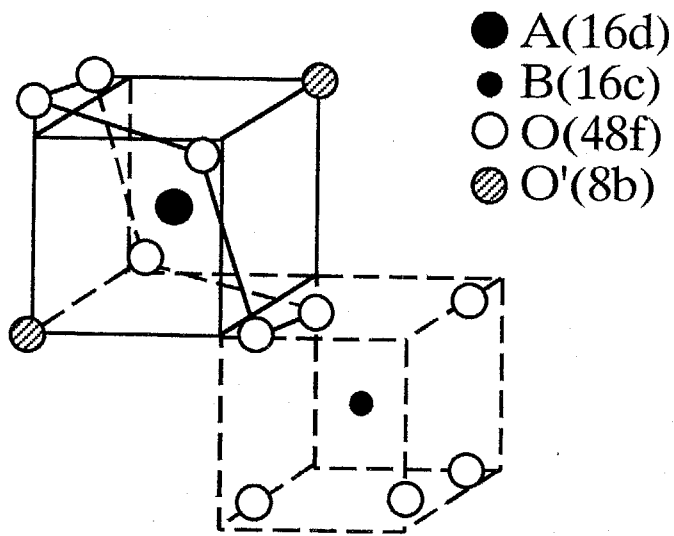
(Chap. 6)

ペロブスカイト型複酸化物とパイロクロア型複酸化物
の関係の結晶化学的考察

(Chap. 7)

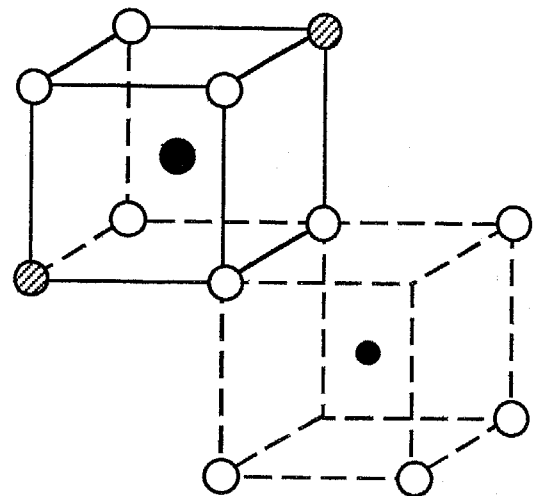
結言

Fig. 1-1 Concept of this work.



(a) $X=0.3125$

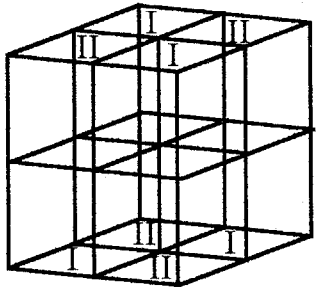
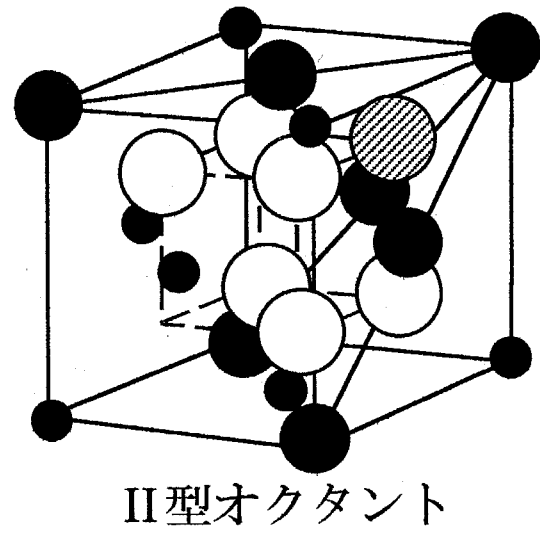
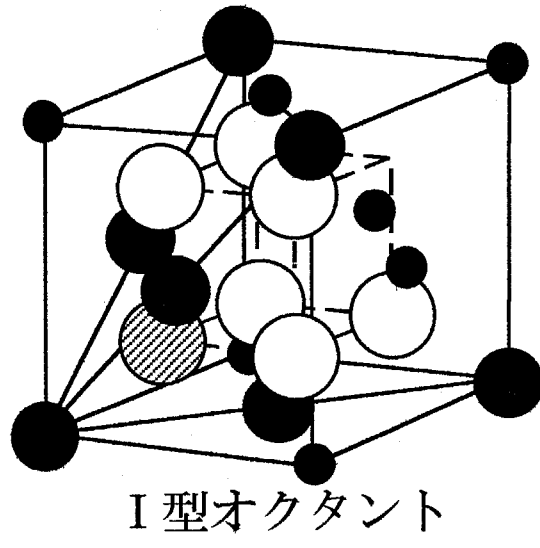
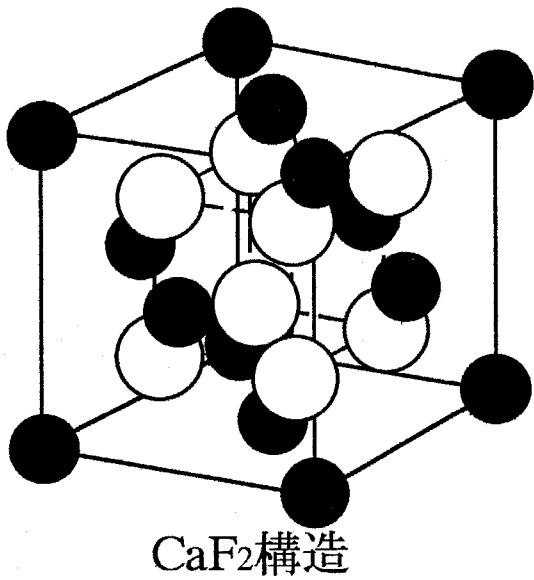
Coordination around B
becomes regular octahedra



(b) $X=0.375$

Coordination around A
becomes regular cube

Figure 1-2 Change in shape of coordination polyhedra of A and B ions
with 48f oxygen parameter X in $A_2B_2O_6O'$ structure
(After Faucher et al. [1]).



- A(16d) ● B(16c)
- O(48f) ● O'(8b)

Figure 1-3 Two kinds of octants in pyrochlore structure
(After Galasso et al. [4]).

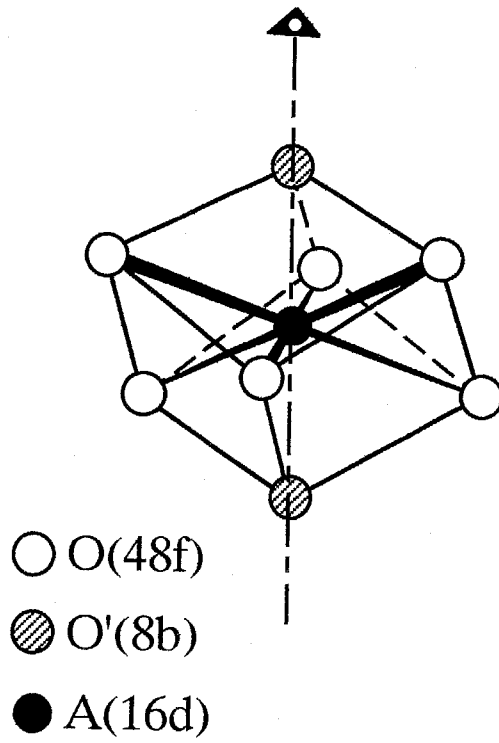


Figure 1-4 Shape of scaleno hedra (After McCauley et al. [5]).

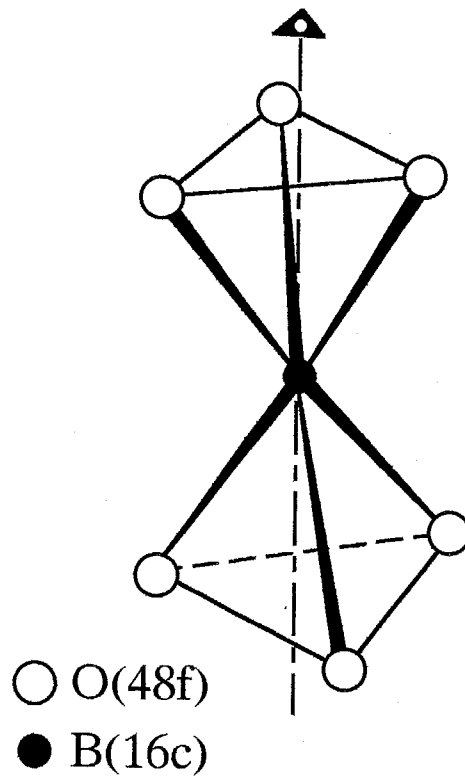


Figure 1-5 Shape of trigonal antiprisms (After McCauley et al. [5]).

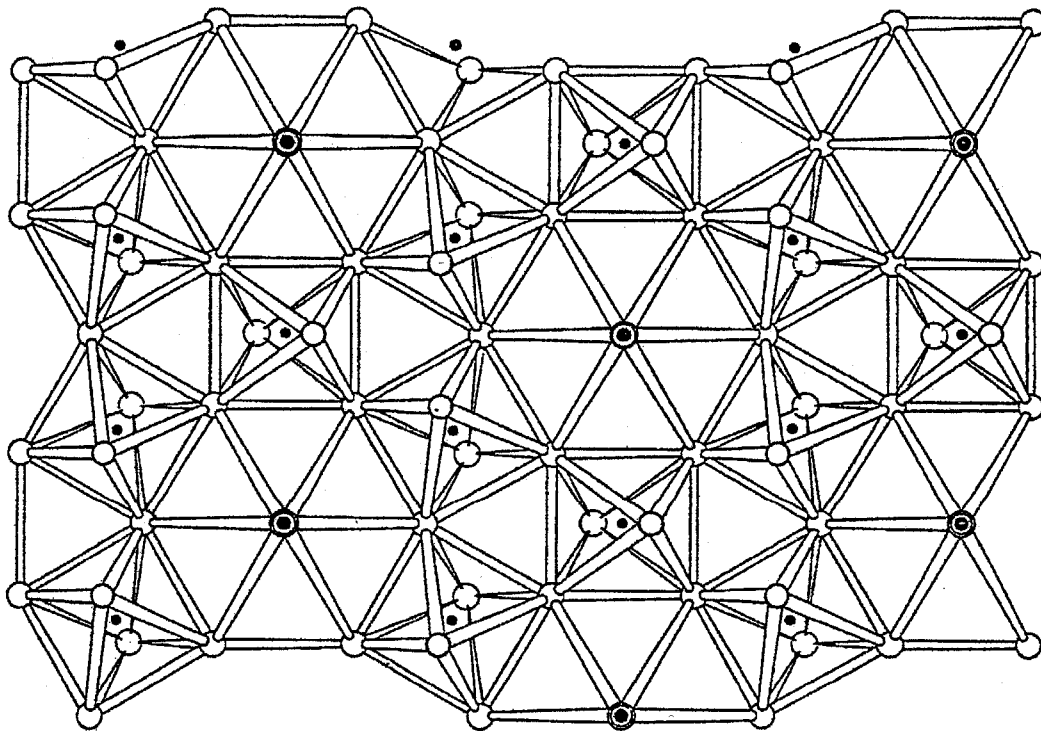


Figure 1-6 Projection of a part of the pyrochlore structure
(After Knop et al. [6]) .

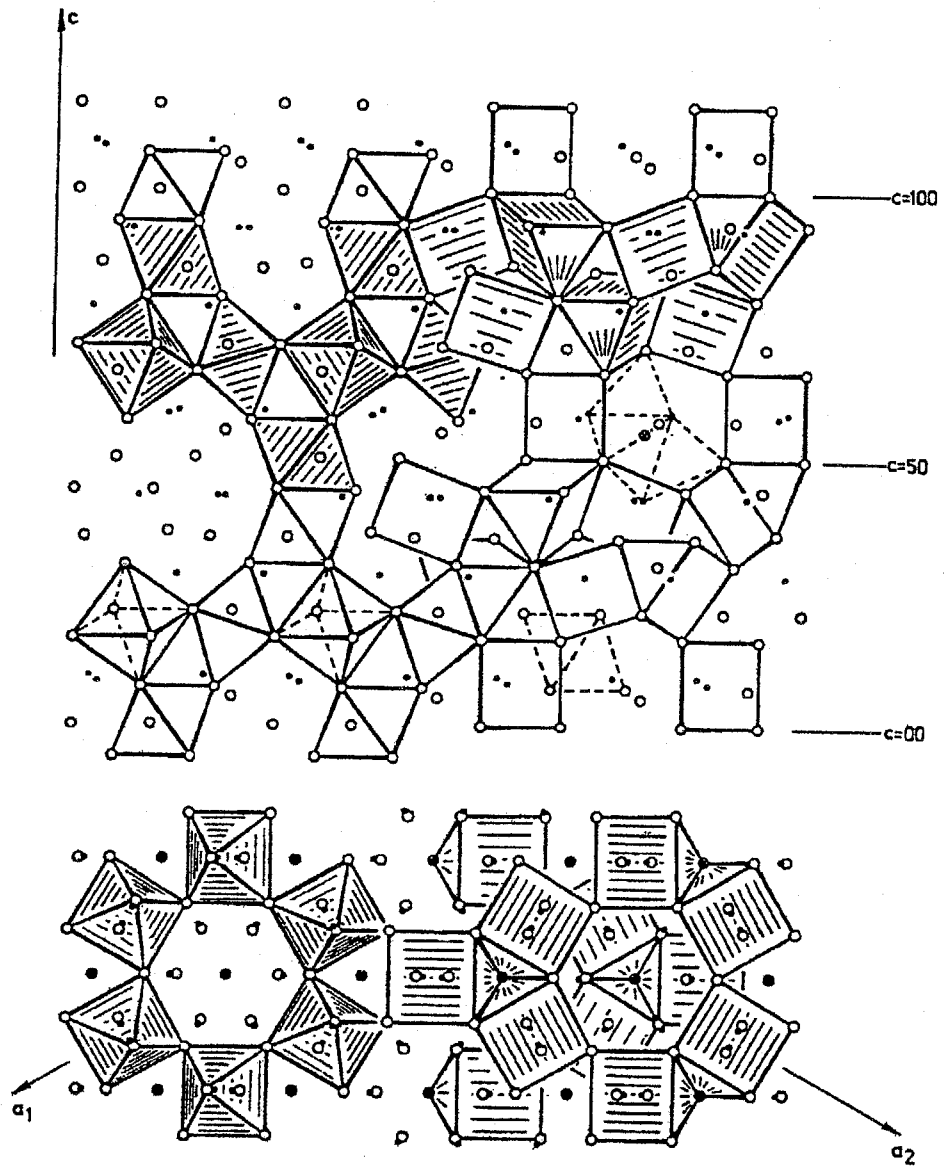


Figure 1-7 Pyrochlore structure based on hexagonal tungsten bronze layer
(After Nyman et al. [7]).

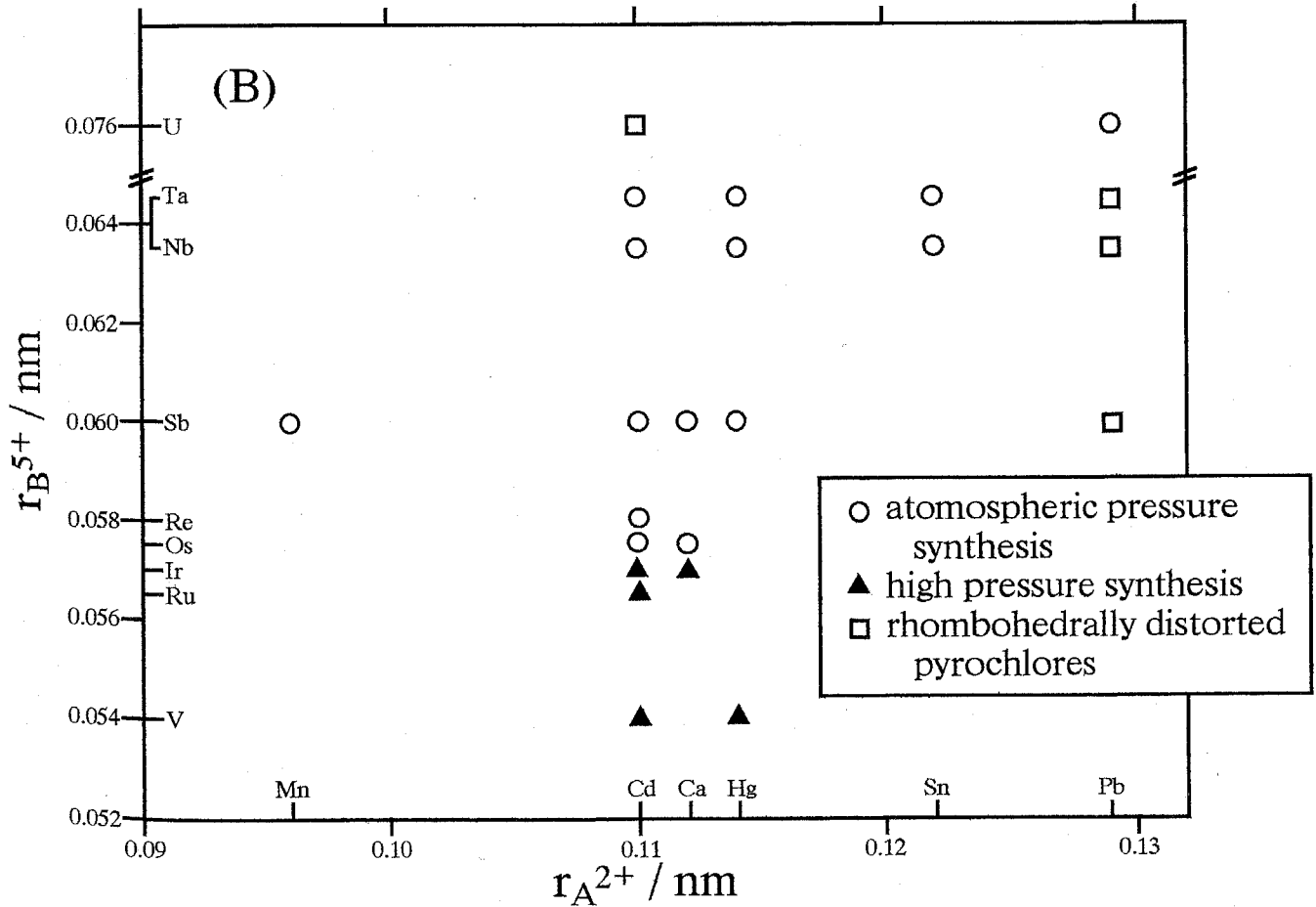
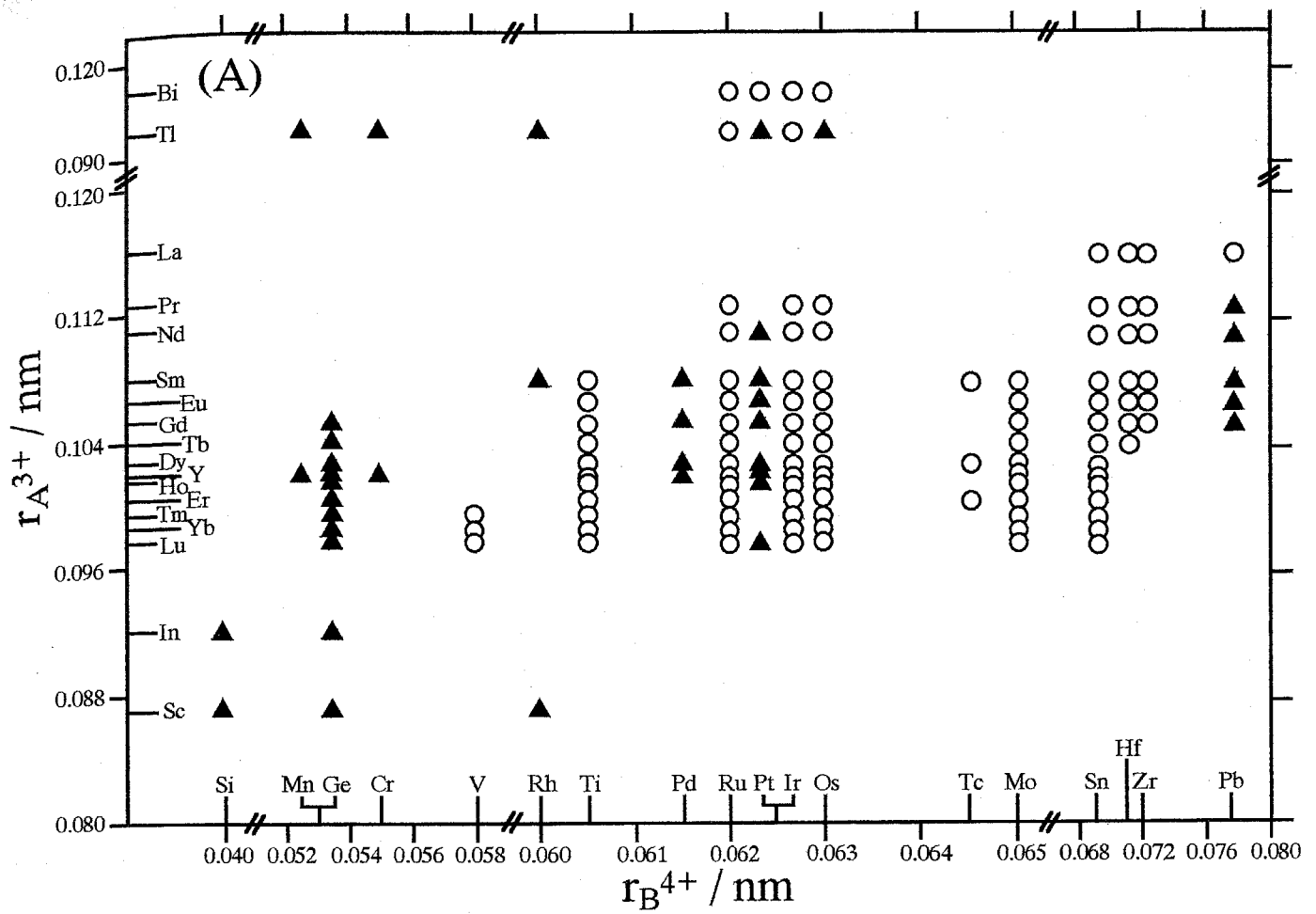


Figure 1-8 Stability field map of pyrochlores for (A) $A^{3+}_2B^{4+}_2O_7$ and (B) $A^{2+}_2B^{5+}_2O_7$ type (After Subramanian et al. [8]).

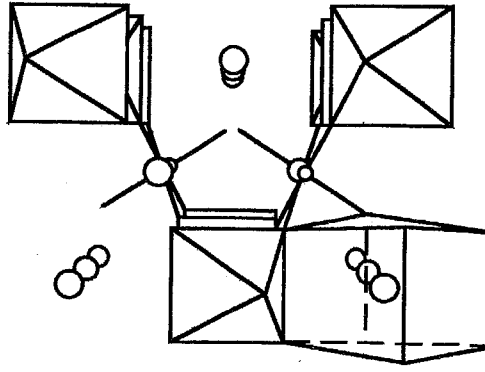


Figure 1-9 Weberite structure [11].

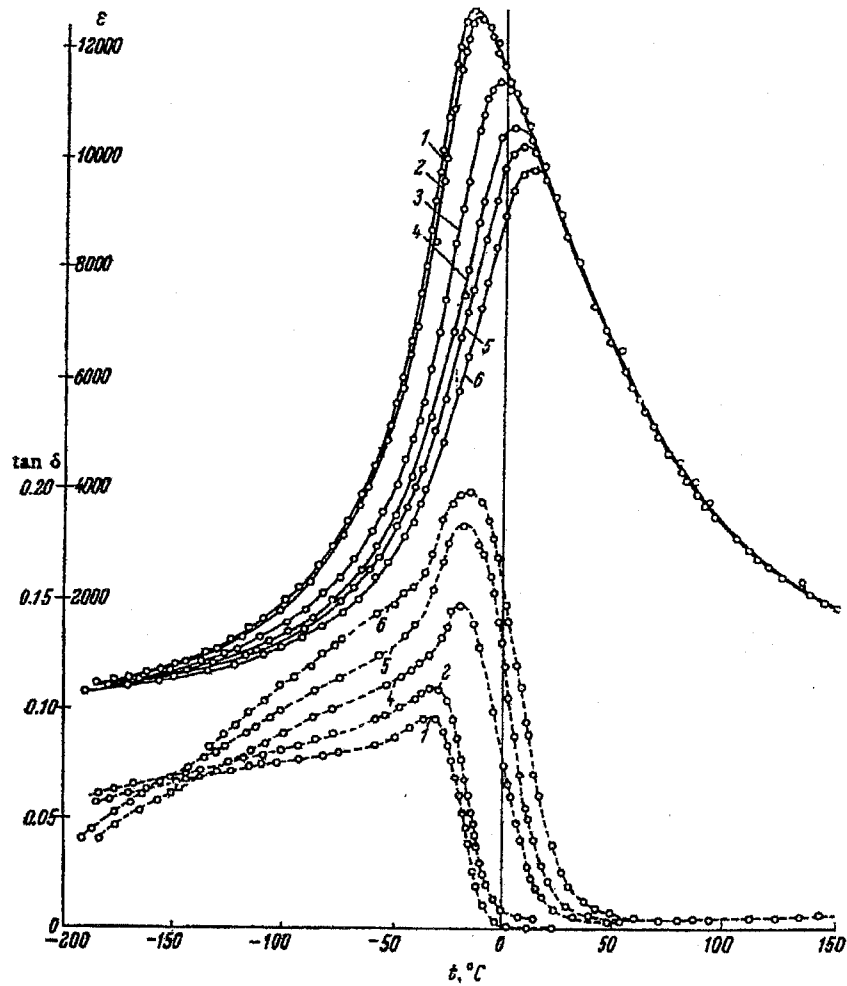


Figure 1-10 Frequency dependence of dielectric constant of relaxor ferroelectric materials ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) [111].

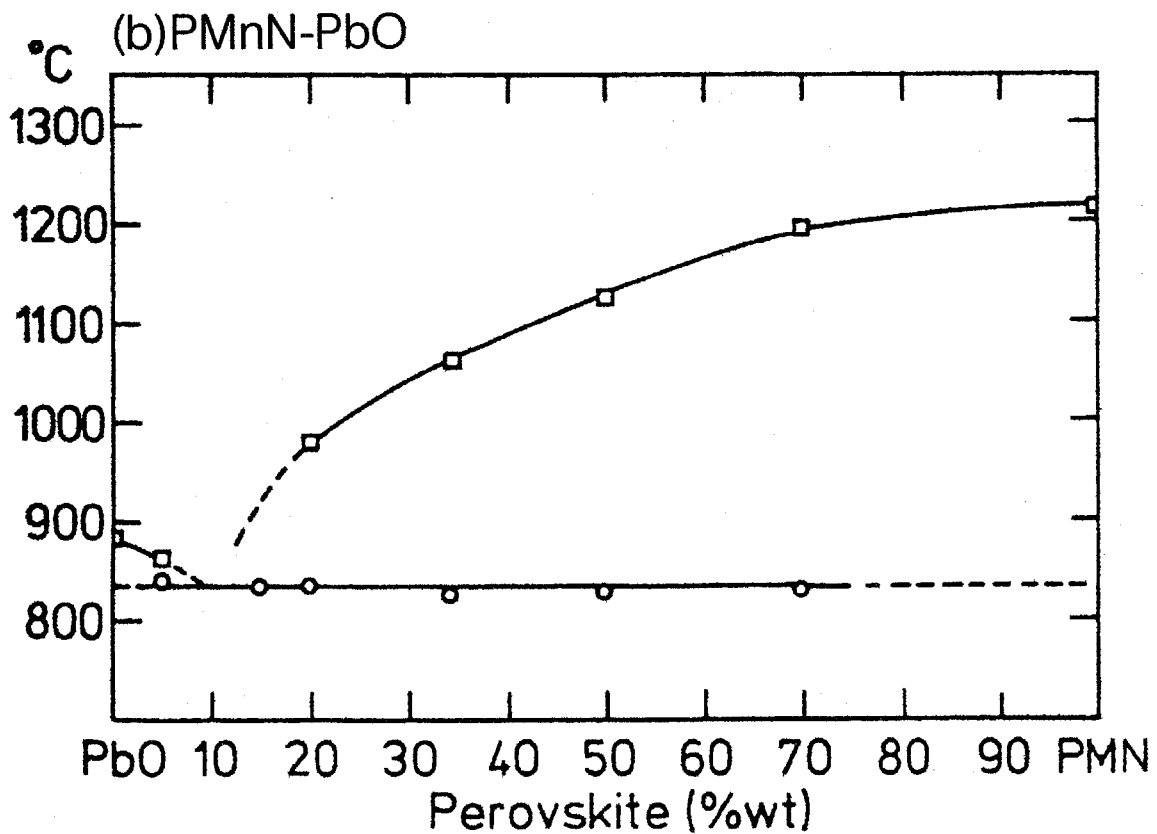
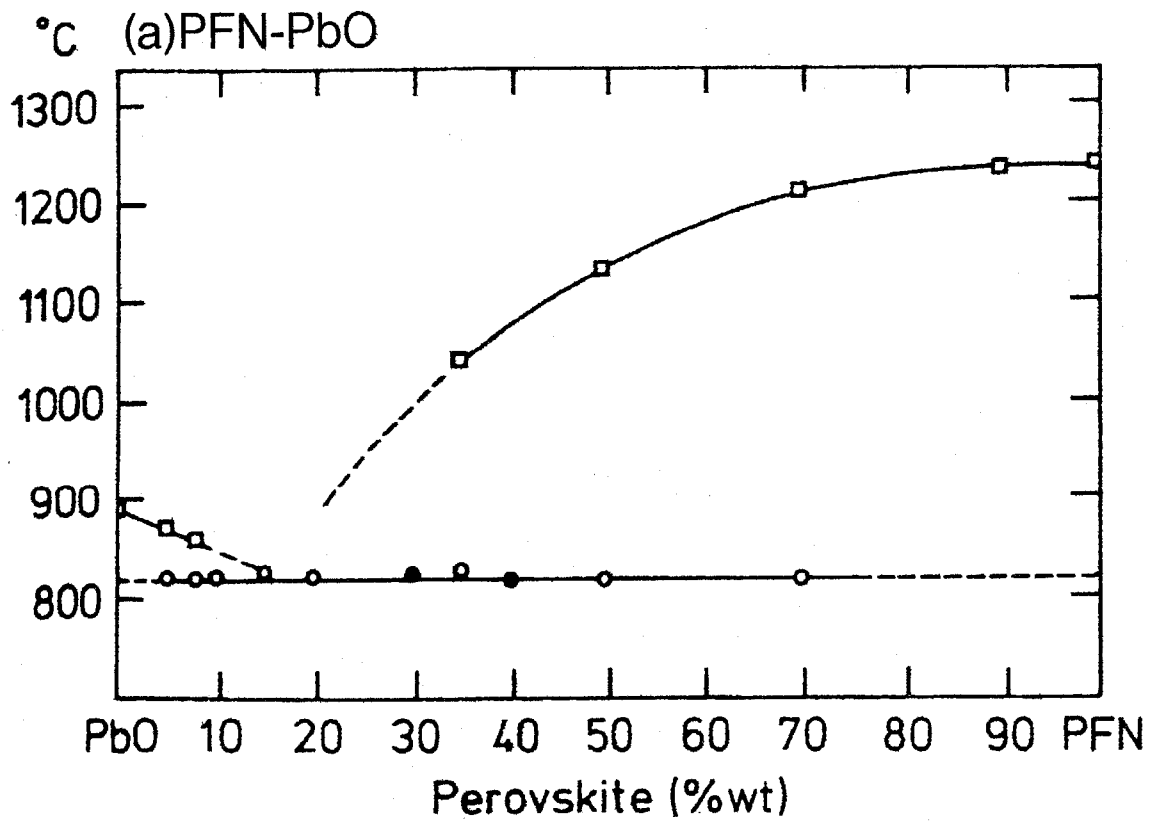


Figure 1-11 Pseud-binary (a) $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbO}$ (PFN-PbO) and (b) $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbO}$ (PMnN-PbO) phase diagram (after Brunskill et al. [59]).

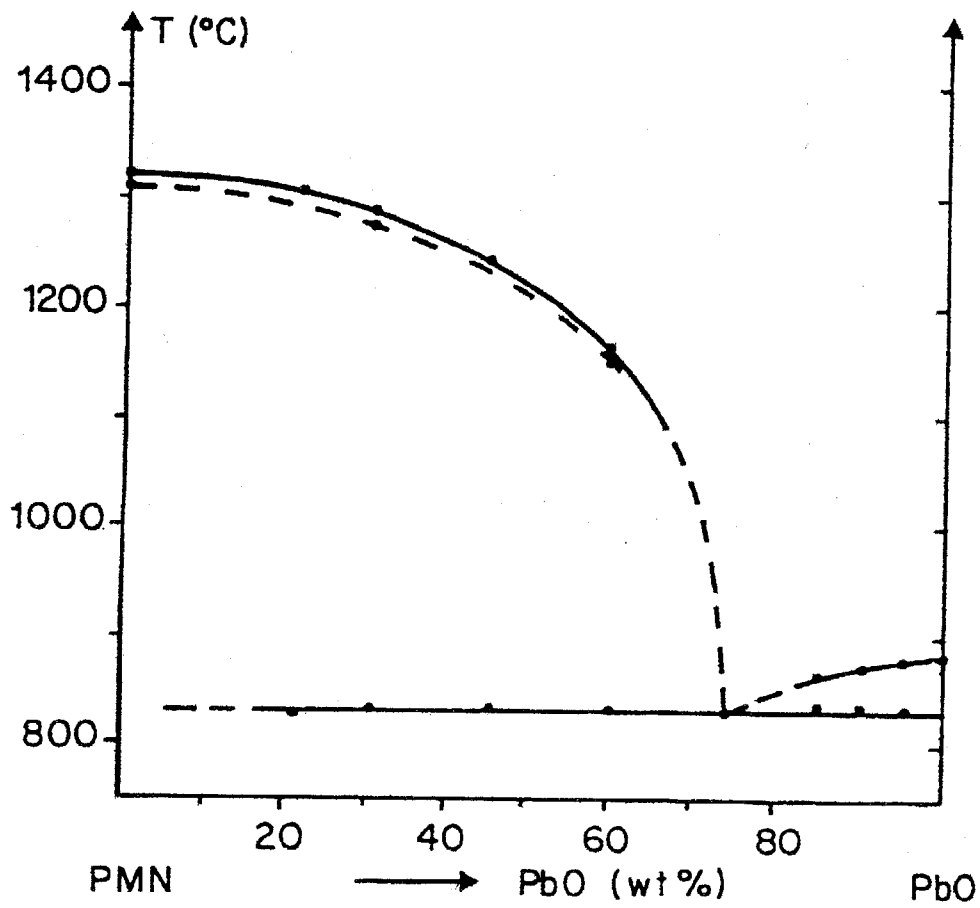


Figure 1-12 Pseud-binary (a) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbO (PMN-PbO) phase diagram (after Ye et al. [60]).

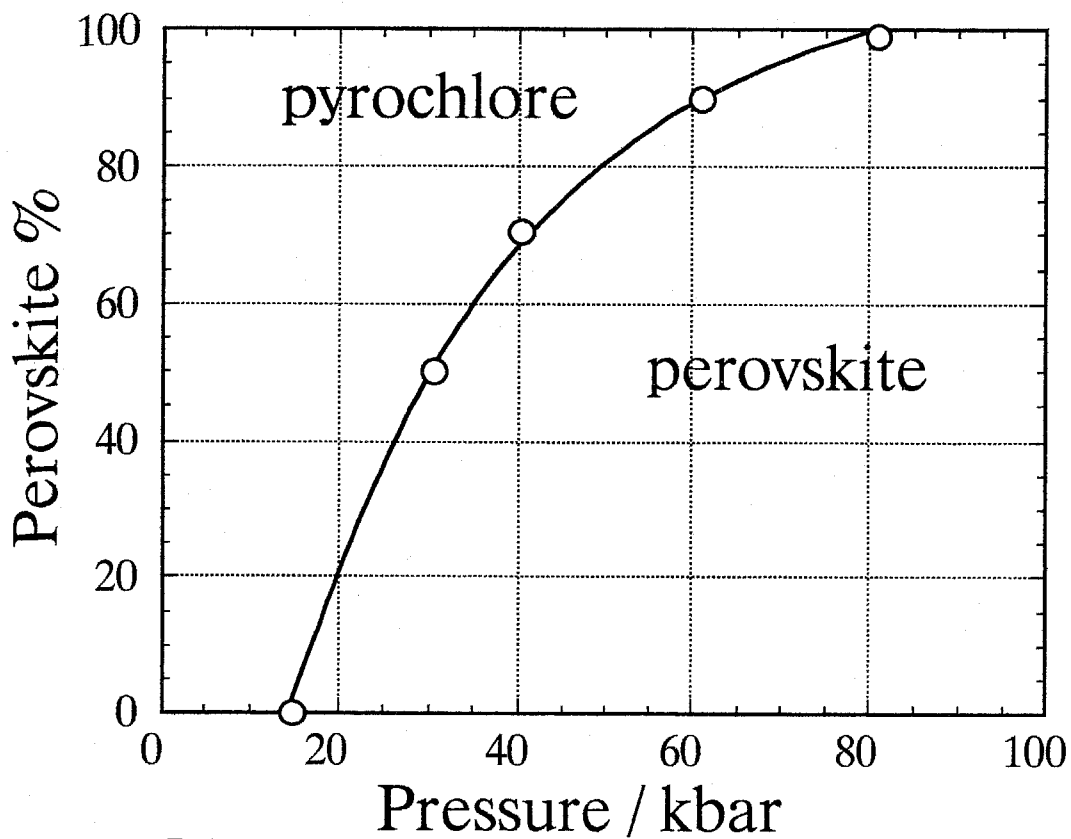


Figure 1-13 Relationship between perovskite % and pressure of $\text{Pb}(\text{Ga}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ at 700-900°C (After Tomashpol'skii et al. [39]).

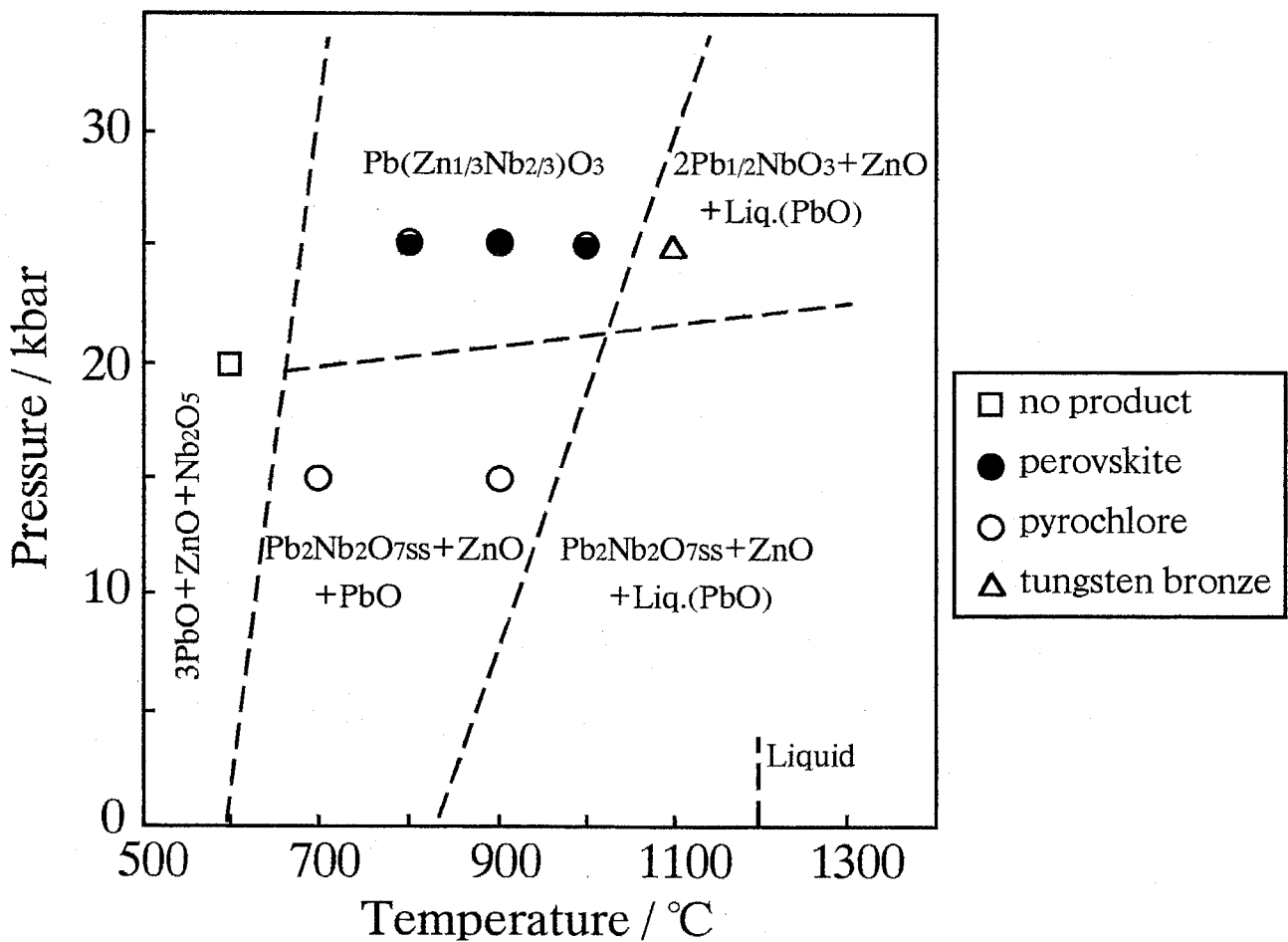


Figure 1-14 P-T conditions for formation of perovskite type $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ from mixture with composition $3\text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ (After Matsuo et al. [108]).

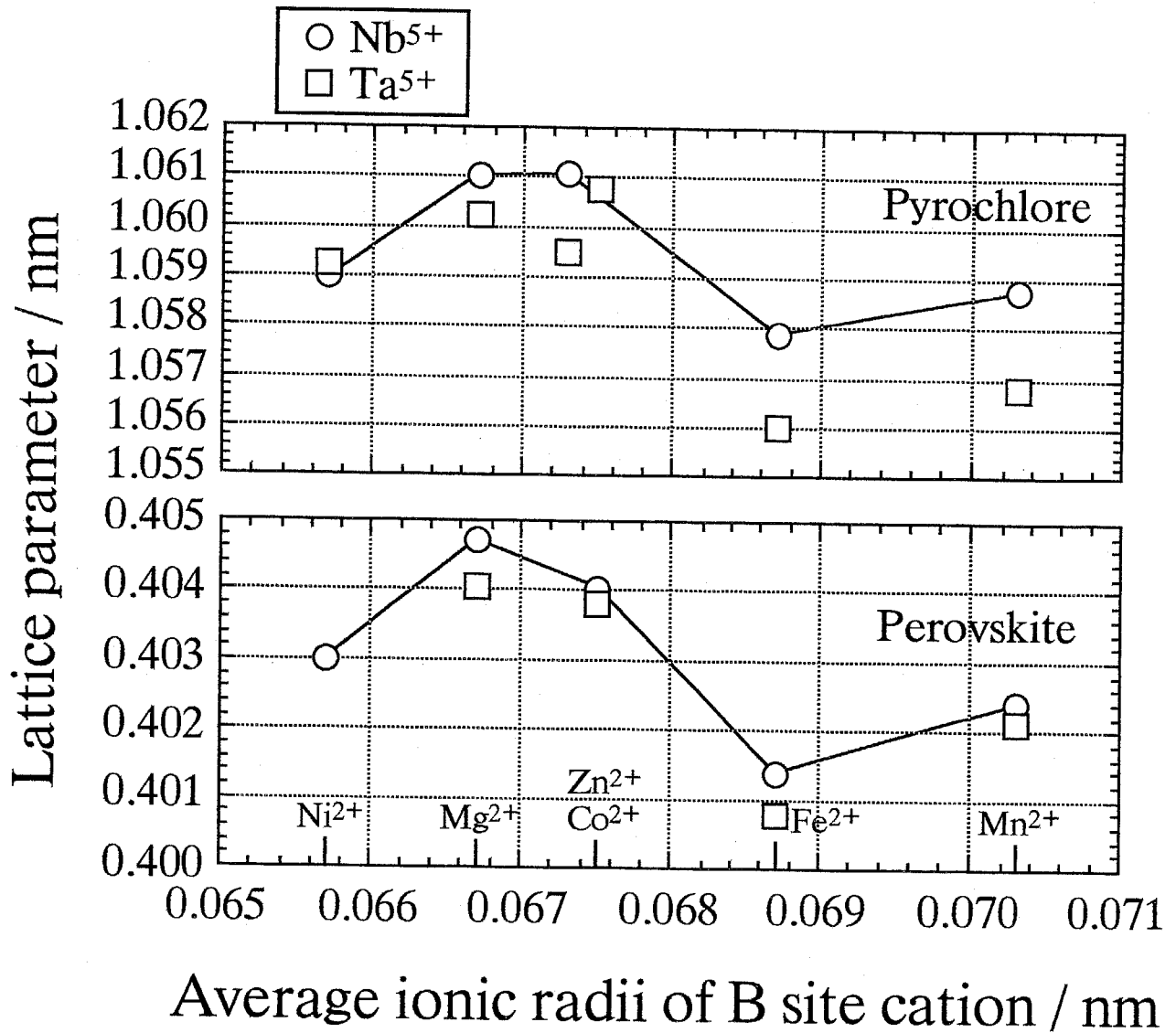


Figure 1-15 Change of lattice parameter of perovskite and pyrochlore type compounds with average ionic radii of B site cations / nm (after Ling et al. [96]).

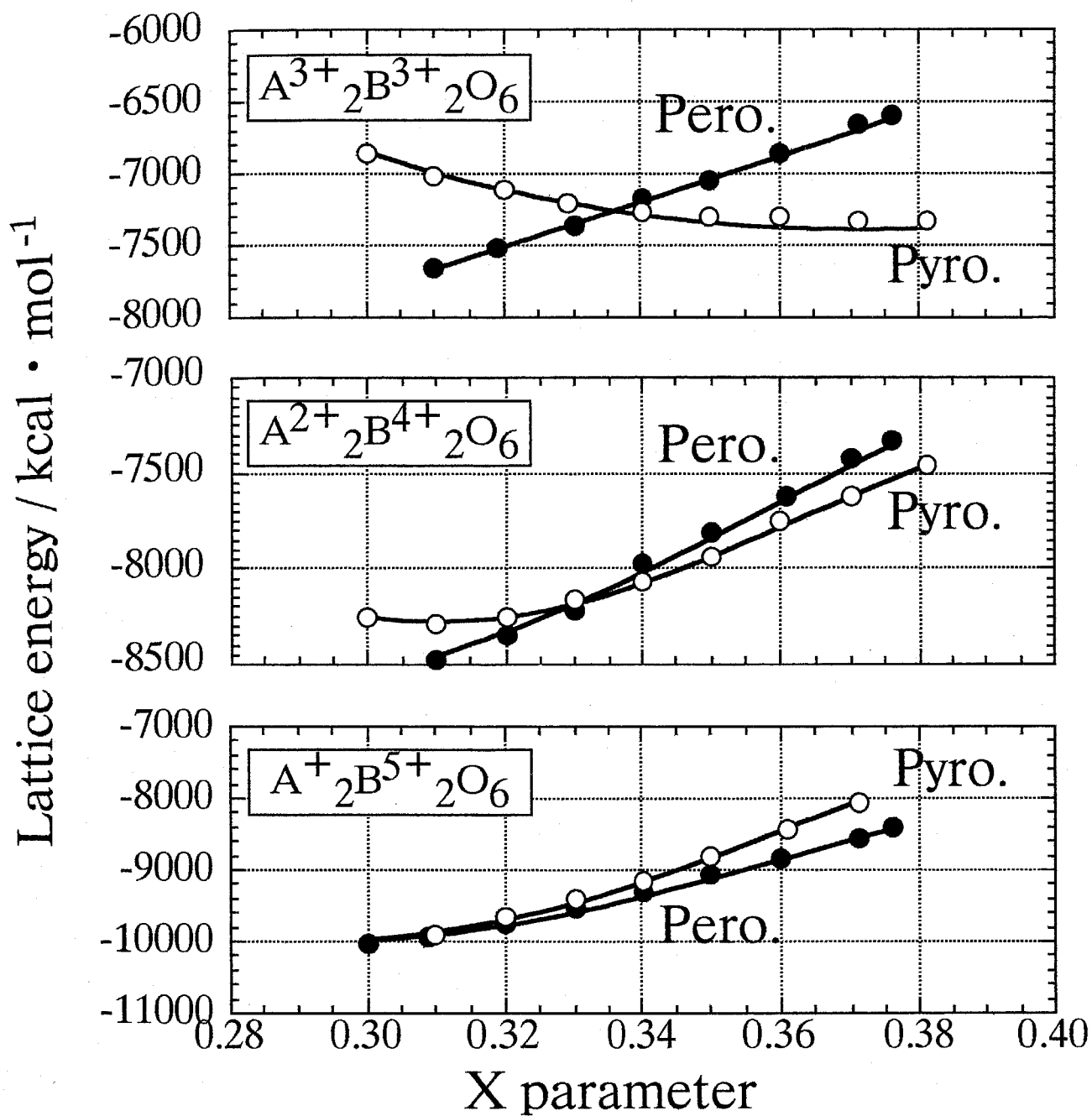


Figure 1-16 Change of lattice energy and (48f) oxygen X parameter for perovskite and pyrochlore type compound with general formula $A_2B_2O_6$ (after Panneter [110]).

Table1-1 Atomic coordinates of pyrochlore structure and inter atomic distances.

[Atomic coordinates]

Ion	Location	Site Symm.	Coordinates
			(0,0,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0)+
A	16d	$\bar{3}m(D3d)$	1/2,1/2,1/2; 1/2,1/4,1/4; 1/4,1/2,1/4; 1/4,1/4,1/2
B	16c	$\bar{3}m(D3d)$	0,0,0; 0,1/4,1/4; 1/4,0,1/4; 1/4,1/4,0
O	48f	mm(C2v)	x,1/8,1/8; \bar{x} ,7/8,7/8; 1/4-x,1/8,1/8; 3/4+x,7/8,7/8 1/8,x,1/8; 7/8, \bar{x} ,7/8; 1/8,1/4-x,1/8; 7/8,3/4+x,7/8 1/8,1/8,x; 7/8,7/8, \bar{x} ; 1/8,1/8,1/4-x; 7/8,7/8,3/4+x
O'	8b	$\bar{4}3m(Td)$	3/8,3/8,3/8; 5/8,5/8,5/8

[Inter atomic Distances]

$$d(A - A) = d(A - B) = d(B - B) = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$d(B - O) = a\sqrt{\left(X - \frac{1}{4}\right)^2 + \frac{1}{32}}$$

$$d(A - O') = \frac{a\sqrt{3}}{8}$$

$$d(A - O) = a\sqrt{\left(X - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{32}}$$

$$d(O - O') = a\left(\frac{5}{8} - X\right)$$

$$d(O - O)_1 = a\sqrt{2\left(X - \frac{3}{8}\right)^2 + \frac{1}{16}}$$

$$d(O - O)_2 = a\left(X - \frac{1}{8}\right)$$

Table 1-2 Some of Pb containing perovskite type compounds.

	Dielectric property	Ref.
Pb(B²⁺_{1/3}B⁵⁺_{2/3})O₃ type		
Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	Relaxor-F	40
Pb(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	Relaxor-F	44
Pb(Ni _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	Relaxor-F	40
Pb(Co _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	Relaxor-F	44
Pb(B²⁺_{1/2}B⁶⁺_{1/2})O₃ type		
Pb(Mg _{1/2} W _{1/2})O ₃	AF	42
Pb(Co _{1/2} W _{1/2})O ₃	AF, F	45
Pb(B³⁺_{1/2}B⁵⁺_{1/2})O₃ type		
Pb(Sc _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	Normal/Relaxor-F	43
Pb(Fe _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	Normal-F	41
Pb(Yb _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	AF	45
Pb(Sc _{1/2} Ta _{1/2})O ₃	Normal/Relaxor-F	42
Pb(Fe _{1/2} Ta _{1/2})O ₃	Relaxor-F	
Pb(B³⁺_{2/3}B⁶⁺_{1/3})O₃ type		
Pb(Fe _{2/3} W _{1/3})O ₃	Relaxor-F	42

Table 1-3 Lattice parameters of the pyrochlore and perovskite type compounds in compositions $\text{Pb}(\text{B}^{\text{I}}\text{x}\text{B}^{\text{II}}_{1-\text{x}})\text{O}_3$ (After Ling et al. [96]).

nominal composition	a(nm)		
	pyrochlore (a_{pyro})	perovskite (a_{pero})	$a_{\text{pyro}}/a_{\text{pero}}$
$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1.0611	0.4047	2.6219
$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1.0591	0.4030	2.6280
$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1.0611	0.4040 †	2.6265
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1.0578	0.4014	2.6353
$\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1.0589	0.4024	2.6315
$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	1.0603	0.4040	2.6245
$\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	1.0595	0.4040	2.6225
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	1.0559	0.4008	2.6345
$\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	1.0568	0.4024	2.6262
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$	1.0575	0.4008	2.6385

† Single crystal data

第2章 鉛を含まない(A²⁺, A⁴⁺)₂B⁴⁺₂O₇型のパイロクロア型複酸化物の生成条件と合成

2-1 緒言

パイロクロア型複酸化物はAサイトを占有する陽イオンが希土類イオンのように球対称の電子配置を持つものと、Pb²⁺イオンのように非球対称の電子配置を持つものの2種類に大別できる。第1章で述べたように前者は一般式A₂B₂O₇で表され、欠損を持たないのに対して後者は一般式A_{2-y}B₂O_{7-x}で表される欠損型の化合物が多い。本章では鉛を含まない球対称の電子配置を持つ陽イオンがAサイトを占有する場合の応用例として、Aサイトを価数の異なる陽イオンが占有する(A²⁺, A⁴⁺)₂B⁴⁺₂O₇型のパイロクロア型複酸化物の生成条件を結晶構造の観点から考察し、提案することを目的とした。また本章では、新化合物の探索を行うことにより提案した生成条件の妥当性の検討を行いかつ電気伝導度の測定を行うことによって、結晶構造から予想される新化合物の特徴を確認することも合わせて目的とした。

2-2 (A²⁺, A⁴⁺)₂B⁴⁺₂O₇型のパイロクロア型複酸化物の生成条件の提案

パイロクロア型複酸化物の一般式はA₂B₂O₆O'と記述され、空間群はFd3m (No.227)であり、A, B, OおよびO'の各イオンはそれぞれ16d, 16c, 48fおよび8bの各サイトを占有している。この構造はKnopら [1]によって頂点を共有するBO₆八面体の三次元のネットワークとしてとらえられた(Figure 2-1)。Figure 2-1に示したようにAサイトイオンは6個のBO₆八面体の構成するHexagonal Tungsten Bronz構造と同様なリングの中央の大きな空隙の位置に入り、リングの頂点にある6個のO(48f)イオンに配位し、さらにFigure 2-1では重なり合いのため認識しにくい、リングの上下に存在する2個のO'(8b)イオンに配位するという形態で8配位している。

原子間距離はX線または中性子線を用いた結晶構造解析から決定されるが、Er₂Ti₂O₇ [1], Hg₂Nb₂O₇ [2]およびCd₂Nb₂O₇ [3]など種々のパイロクロア型複酸化物について報告されたA-O(48f)およびA-O'(8b)の距離(以下d(A-O)およびd(A-O')と表現する)をShannon [4]のイオン半径の和と比較すると、d(A-O)はイオン半径の和よりも大きく、d(A-O')はイオン半径の和よりも小さい(Table 2-1)が、このことはパイロクロア型複酸化物一般に成り立つことがNikiforov [5]によって発見されている。すなわち、AとOイオンは離れているため非接触の状態であり、AとO'イオンは接触している。そこで、この見地から

(A²⁺, A⁴⁺)₂B⁴⁺₂O₇型のパイロクロア型複酸化物の生成条件について

大きな A^{2+} イオンの半径がOイオンと接触する程度より大きい場合には、その A^{2+} イオンは6個の BO_6 八面体の構成する空隙よりも大きいことになるため、空隙には安定に収容されにくいと考えられる。逆に小さい A^{4+} イオンの半径がOイオンと接触できないほど小さい場合には、その A^{4+} イオンはどの酸素イオンとも接触がとれないことになるので安定に格子中に存在できないと推定した。

これを数式で表現すると

$$\Delta d(A^{2+}-O) = d(A^{2+}-O) - (r_A + r_O) > 0 \quad (2-1-1)$$

$$\Delta d(A^{4+}-O) = d(A^{4+}-O) - (r_{A'} + r_O) < 0 \quad (2-1-2)$$

の一組の式となる。本章ではこの一組の式をAサイト混合陽イオン型のパイロクロア型複酸化物の生成条件として提案する。この状態をFigure 2-2に示す。

ここで、 $d(A^{2+}-O)$ ならびに $d(A^{4+}-O)$ は以下の式で与えられる。

$$d(A^{2+}-O) = a \sqrt{\left(X - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{32}} \quad (2-1-3)$$

$$d(A^{4+}-O) = \frac{a\sqrt{3}}{8} \quad (2-1-4)$$

ここで、 a は格子定数であり、 X はO(48f)の酸素イオンの原子座標の持つパラメータである。すなわち、これらの式を用いて $d(A^{2+}-O)$ ならびに $d(A^{4+}-O)$ を算出するためには a および X の2つのパラメータを見積もる必要がある。ここで、パイロクロア型複酸化物ではBサイトイオンが固定されている場合、Aサイトイオンの半径と格子定数の間には直線関係がある [2, 6, 7] (Figure 2-3)。したがって格子定数はFigure 2-3に示した各Bサイトイオンの直線上で、Aサイトを占有すると期待される2価と4価の陽イオンの平均イオン半径の値から内挿して推定した。一方、 X パラメータはChakoumakos [7]提案した方法で推定した。

2-3 実験方法

2-3-1 試料の作製

試料の合成はすべて固相法により行った。出発原料には $CaCO_3$ (和光純薬工業製、純度98%)、 $SrCO_3$ (添川理化学製、純度99.9%)、 $BaCO_3$ (和光純薬工業製、純度99%)、 CdO (添川理化学製、純度99.9%)、 SnO_2 (ナカライテスク製、純度99.6%)、 CeO_2 (添川理化学製、純度99.9%)、 TiO_2 (和光純薬工業製、純度98.5%、アナターゼ型)、 ZrO_2 (添川理化学製、純度99.9%) および HfO_2 (添川理化学製、純度 HfO_2+ZrO_2 :

99.9%) を用いた。各試薬約10~20gを100°Cの乾燥器に3日間入れその重量変化を調べたところ、いずれの試料とも重量変化は0.1%以下であった。したがって、試薬中に含まれる水分は無視できると考えた。各試薬を所定の割合となるよう精秤した後、磁性乳鉢と乳棒を用いて20分間乾式後、少量のエタノールを用いて40分間手で湿式混合した。混合粉は乾燥後、ペレットに成形して980°Cで12時間の仮焼を行った。仮焼後試料は粉碎し、約1.5gの仮焼粉をアルミナ製のタンマン管に詰め、アルミナ製の蓋をして1250°C8時間の焼成を行った。焼成後、試料は電気炉から急速に取り出し、室温で放冷した。焼成後粉碎し、再びアルミナ製のタンマン管に詰め、アルミナ製の蓋をして1250°Cで18時間の焼成を行った後、再び粉碎して同様に1450°Cで24時間の焼成を行った。なお、2-5節以降の試料1450°Cで8時間の焼成後、1450°Cで18時間の焼成を1~3回繰り返すことにより合成した。焼成は螺旋型SiC発熱体とアルミナ製炉心管を用いた電気炉で行い、すべて空気中で行った。焼成温度は炉心管内の試料近傍に設置したPt-PtRh13%熱電対により測定した。

2-3-2 粉末X線解析

得られた試料の構成相の同定および格子定数の測定は粉末X線回折計（フィリップス社製PW-1011,CuK α ,40KV,30mA）を用い、同定は2°2 θ /minまたは1/4°2 θ /min、格子定数の測定は1/8°2 θ /minのスキャンスピードで行った。格子定数はSiを内部標準とし、回折角が90~134°2 θ の6本のピークを用いて最小自乗法により算出した。

粉末X線回折図形を用いたリートベルト解析のための測定は粉末X線回折計（フィリップス社製,PW-1700,CuK α ,40KV,30mA,グラフアイトモノクロメーター付）を用い、ステップ間隔0.02°2 θ 、1ステップ5secで15~140/2° θ の範囲について行った。解析のプログラムにはRIETAN [8, 9]を用い、解析はVAXマイクロコンピュータ上で行った。

2-3-3 密度測定

粉末の密度は25mlのピクノメーターを用い、ふるい分けした35-60メッシュの粉末約8gについて、蒸留水を用いて測定した。ふるい分けした試料は表面に微粉末が付着しているため、これを蒸留水でよく洗浄した後、乾燥させて密度測定用試料とした。粉末の密度は3回測定して平均を求めた。

2-3-4 電気伝導度の測定方法

単相の試料粉末を40mmx4mmx3mm棒状に2.0x10MPaの圧力で成形し、 1.0×10^2 MPaの圧力でCIP成形した試料を蓋をしたアルミナ製のタンマン管に入れて1450°Cで12時間焼成した後、#2000の研磨紙で表面を研磨した。この試料に4本白金の細線($\phi 20 \mu\text{m}$)を巻き付け、白金ペースト塗り電極を焼き付けた。電気伝導度は交流4端子法を用いて温度を700~1273Kの範囲で、酸素分圧を $0.1 \sim 10^{-16}$ MPaの範囲で変化させて測定した。酸素分圧の制御は $10^{-5} < p\text{O}_2 < 0.1$ MPaの範囲はN₂とO₂のボンベガスを混合することにより、また、 $10^{-16} < p\text{O}_2 < 10^{-5}$ MPaの範囲はN₂ボンベガス中のO₂をTiNゲッターで除去する電気炉の加熱温度を制御することにより行った。酸素分圧は測定試料を流れるガスの試料の前後の2カ所にZrO₂センサーを設置して測定した。ゼーベック係数は約10Kの温度勾配を試料の両端につけ、780~1273Kの範囲で測定した。また、酸素の不定比性はCahn 1000の電子天秤を用いた熱重量分析により測定した。

2-4 仮説の検証

$\text{A}^{3+}_2\text{B}^{4+}_2\text{O}_7$ のパイロクロア型複酸化物の系では、BサイトイオンがTi⁴⁺の場合にはAサイトイオンがLu³⁺(イオン半径 $r=0.0977\text{nm}$)~Sm³⁺($r=0.1079\text{nm}$)の、Sn⁴⁺の場合にはLu³⁺($r=0.0977\text{nm}$)~La³⁺($r=0.1160\text{nm}$)の、Hf⁴⁺の場合にはTb³⁺($r=0.1040\text{nm}$)~La³⁺($r=0.1160\text{nm}$)のおよびZr⁴⁺の場合にはGd³⁺($r=0.1053\text{nm}$)~La³⁺($r=0.1160\text{nm}$)の範囲でパイロクロア型複酸化物が生成する。本章では2価と4価の陽イオンを1:1の比で混合させ、平均イオン半径がこの範囲を満たす32種類の組み合わせについて混合陽イオン型のパイロクロア型複酸化物の合成を試みた。Figure 2-4に合成結果を示したが、○印および×印はパイロクロア型複酸化物の生成の有無をそれぞれ示す。これから、混合陽イオン型のパイロクロア型複酸化物の生成の有無は平均イオン半径からでは説明ができないことがわかる。

Figure 2-5は横軸に2-2で提案した $\Delta d(\text{A}^{4+}-\text{O})$ を、たて軸に $\Delta d(\text{A}^{2+}-\text{O})$ をとりプロットした図である。この図で白抜きのマークおよび塗りつぶしたマークはそれぞれパイロクロア型複酸化物が生成しなかった系および生成した系を示す。ここで、2-2で提案した条件を満たす領域は薄く着色させた第二象限の領域であるが、この図からパイロクロア型複酸化物が生成した系はすべてこの領域に存在する、逆に言えばこの領域以外では生成し

ないことがわかる。なお、これらの試料のバッチ組成は $A^{2+}:A^{4+}:B^{4+}=1:1:2$ と固定して行ったが、この組成ではいずれの系でも若干の異相が共存していた。Table 2-2にこのとき合成された $(Ca,Ce)_2Sn_2O_7$ および $(Ca,Ce)_2Hf_2O_7$ の粉末 X 線回折データを示す。

$(Ca,Ce)_2Sn_2O_7$ および $(Sr,Ce)_2Sn_2O_7$ のデータは単相組成について 2-5-1 で示す。

1-2-2 で $CaZrTi_2O_7$ (ジルコノライト) は単斜晶に属することを述べたが、Figure 2-5ではこれは $\Delta d(A^{2+}-O)$ の値がほぼ0に近い。すなわち、もしこの化合物がパイロクロア構造をとると仮定した場合、 Ca^{2+} イオンは自身の大きさとほぼ等しい TiO_6 八面体のリングの間隙に配位しなければならないため構造上無理が生じると考えられる。実際 $CaZrTi_2O_7$ ではFigure 2-6に示したように6個の TiO_6 八面体がリングを構成しているが、そのリングの間隙にはCaやZrではなくTiが配位しており、CaとZrはリングと平行に平面状に層状に配位している [10]。

McCauleyら[11]は $CdZrTi_2O_7$ は立方晶のパイロクロア型複酸化物であると報告しているが、本章の実験では粉末 X 線回折図形に多数の回折ピークが現れ立方晶のパイロクロアでは同定できず、そのピークの出現の仕方は $CaZrTi_2O_7$ の回折図形に近かった。このような生成相の報告例との不一致の原因としては報告例が間違っている可能性も否定できないが、それ以外に本研究では確かにパイロクロア型複酸化物が生成したが、他の未知相が共存していたとも考えられる。また、本研究では焼成温度が $1250^\circ C$ であったがMcCauleyらの焼成温度は $1350^\circ C$ であるため構成相が違ったとも考えられる。

本章の研究で 2-2 で提案した仮説を検証した結果、仮説で存在が推定された領域に $(Ca,Ce)_2Sn_2O_7$, $(Sr,Ce)_2Sn_2O_7$, $(Cd,Ce)_2Sn_2O_7$ および $(Ca,Ce)_2Hf_2O_7$ の 4 種類の新化合物が合成された。このことは、上述の仮説はAサイト混合陽イオン型のパイロクロア型複酸化物の系について新化合物合成の必要条件であることを示すものと考えられる。

2-5 $(Ca,Ce)_2Sn_2O_7$ および $(Sr,Ce)_2Sn_2O_7$ の合成ならびに結晶構造

本節では 2-4 節で合成された 4 種類の新化合物のうち、 $(Ca,Ce)_2Sn_2O_7$ および $(Sr,Ce)_2Sn_2O_7$ に関して単相領域や化学的性質および結晶構造を調べた結果を述べる。

2-5-1 単相領域

Figure 2-7に $1450^\circ C$ におけるCa-Ce-Sn-O系の組成と構成相の関係を示す。新化合物の単相はバッチ組成でSn50mol%, CeとCaの和が50mol%の直線上においてCaが18~21mol%の試料についてのみ得られた。Caが17mol%以下の場合、16,17mol%の試料で CeO_2 が、それ

以下の試料でCeO₂およびSnO₂が残留した。また、Caが22mol%以上の試料には弱い未知相のピークが出現し、24mol%以上からはCaSnO₃のピークがみられた。そしてSn50mol%の直線からはずれた点では単相は得られなかった。これらのことより、Ca-Ce-Sn-O系の新化合物の単相組成は陽イオン比でCa:Ce:Sn=X:(1-X):1, 0.35 ≤ X ≤ 0.43の範囲についてのみ得られることがわかった。一方、Sr-Ce-Sn-O系についてはFigure 2-8に1450°Cにおける組成と構成相の関係を示したが、新化合物の単相はバッチ組成でSn50mol%, CeとCaの和が50mol%の直線上においてSrが17.5~18.0mol%の試料についてのみ得られた。Srが17.5mol%以下の試料では、17mol%の試料でCeO₂が残留した。また、Srが18.5mol%以上の試料でSrSnO₃のピークがみられた。これらのことより、Sr-Ce-Sn-O系の新化合物の単相は陽イオン比でSr:Ce:Sn=X:(1-X):1, 0.345 ≤ X ≤ 0.365の範囲についてのみ得られることがわかった。

2-5-2 化学的性質

得られた単相の色はCaCe-Sn-O系、Sr-Ce-Sn-O系ともにCaおよびSr量とともに若草色~青紫色~紫色と変化した。単相の中心組成ではいずれの系でも試料の色は青紫色であった。Ca-Ce-Sn-O系の単相試料について水、熱水、希および濃HCl, H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH, 王水, NH₃水溶液に対する化学的安定性を調べたところ、粉末X線による解析では化学的安定性の試験の前後で変化は認められなかった。しかしながら、熱濃硫酸で処理した試料については試料の色が青灰色からうす黄緑色に変化し、粉末X線回折図形では結晶性の低下と、特に高角(2θが100° CuK_α以上)の回折ピークにわずかな分裂の兆候がみられた。このことから、Ca-Ce-Sn-O系の単相試料は化学的にかなり安定であることがわかった。

2-5-3 元素分析

Ca-Ce-Sn-O系のX=0.4およびX=0.42の2つの単相試料に対して、分析した各元素の重量パーセントとmol比をそれぞれバッチ組成と比較してTable 2-3に示す。陽イオンは蛍光X線により、酸素量はLECO社方式の酸素分析器で求めた。バッチ組成における酸素量は、酸素のmol数はSnのその3.5倍であると仮定して算出した。各元素のmol比はSnのmol数を2.00と固定して計算した。Table 2-3に示したように、分析したCaの量はバッチ組成に比べて若干多く、Ce, Snの量はバッチ組成に比べて若干少ない値として求められた。この原因はSnO₂およびCeO₂の焼成中の蒸発や、蛍光X線分析の誤差によることが考えられ

る。前者の場合は以下のように考えられる。SnO₂は高温でもおもにSnO(gas)とO₂に解離する。1000~1900Kの温度範囲では、このSnO₂の解離に伴う気相の全圧Log Σ Pは平衡状態で以下の式に従うことが報告されている [12]。

$$\text{Log } \Sigma (P / \text{atm}) = -20060/T + 9.029 \quad (2-4-1)$$

この式から、この解離に伴う気相の全圧は1450°C(1723K)において2.435x10⁻⁴MPaであることが見積もられる。一方、CeO₂は高温で部分的にCe₂O₃とO₂に解離する。1000~2000Kの温度範囲においてCeO₂-Ce₂O₃系における気相の全圧Log Σ P (Ce₂O₃は凝縮相であるが、一部は気相となる)は平衡状態で以下の式に従うことが報告されている [12]。

$$\text{Log } \Sigma (P / \text{atm}) = -27580/T + 9.122 \quad (2-4-2)$$

この式から、この解離に伴う気相の全圧は1450°C(1723K)において1.303x10⁻⁸MPaであることが見積もられる。1450°Cにおける焼成時の気相の全圧の計算の結果は、CeO₂の蒸発はほとんど無視し得るのに対して、SnO₂の蒸発は無視できないことを示していると考えられる。

元素分析の結果から化学式中の酸素の量はSnの量を2としたときに7となった。このことから、Ca-Ce-Sn-O系およびSr-Ce-Sn-O系の新化合物の組成式はそれぞれCa_{2x}Ce_{2-2x}Sn₂O₇ (0.35 ≤ X ≤ 0.43)およびSr_{2x}Ce_{2-2x}Sn₂O₇ (0.345 ≤ X ≤ 0.365)と記述できる。この単相組成で特徴的なことは単相領域がX=0.5よりも小さく、CaまたはSrに比べてCeがrichとなっている点である。ここで、Ceは酸化物であるCeO₂がCeO_{1.72}までのかなり大きな不定比を持って安定に螢石型構造が保てることが知られている [13]ようにCeは比較的容易に3価をとりやすい。これらのことから、合成したCa_{2x}Ce_{2-2x}Sn₂O₇ およびSr_{2x}Ce_{2-2x}Sn₂O₇中のCeイオンの価数は一部3価となっている可能性があると考えられる。

2-5-4 Rietveld法による構造解析

Ca_{2x}Ce_{2-2x}Sn₂O₇ およびSr_{2x}Ce_{2-2x}Sn₂O₇ともに粉末X線回折図形は立方晶のパイロクロア型構造で指数付けが可能であったが、実際にパイロクロア型構造であることを確認するために粉末X線回折図形を用いたRietveld解析を行った。解析はA(16d)サイトはCa²⁺またはSr²⁺ およびCe⁴⁺とCe³⁺がランダムに、B(16c)サイトはSn⁴⁺が占有し、酸素イオンは48fと8bサイトを占有する、というモデルでCa-Ce-Sn-O系ではX=0.4(Ca_{0.8}Ce_{1.2}Sn₂O₇)の、Sr-Ce-Sn-O系ではX=0.35(Sr_{0.7}Ce_{1.3}Sn₂O₇)の単相試料についてそれぞれ行った。解析の結果得られた各R-factorをTable 2-4に示した。本研究ではR因子の値はあまり小さくならな

かったので詳細についての議論はできないが、今回のRietveld解析により新化合物がパイロクロア型構造をとっていることは確認できたと考えられる。Table 2-5にそれぞれの試料について実測したd値および回折強度を精密化の結果得られた値と比較して示した。

Rietveld解析の際、各イオンの席占有率が1であるとき最小のR因子の値が得られたが、このことを確認するために $\text{Ca}_{2x}\text{Ce}_{2-2x}\text{Sn}_2\text{O}_7$ の試料について単相試料の真密度を測定し、格子定数を用いて計算した理論密度と比較してFigure 2-9に示す。この図から真密度は理論密度ときわめてよく一致していることがわかるが、この結果は合成した新化合物は単相組成の全てのXの値について酸素サイトおよび他の陽イオンサイトとも欠損がないことを表していると考えられる。

2-5-5 格子定数の組成依存性

合成した $\text{Ca}_{2x}\text{Ce}_{2-2x}\text{Sn}_2\text{O}_7$ について、格子定数とバッチ組成におけるXの値の関係をFigure 2-10に示す。格子定数はXの値が0.3と0.48の間で直線的に変化するので、合成したパイロクロア相ではこの範囲が均一領域であることが期待される。しかしながら、Figure 2-10に示したように粉末X線解析から同定された単相領域は $0.35 \leq X \leq 0.43$ となり、格子定数変化から期待される均一領域よりも狭くなった。単相領域が $X=0.5$ まで広がっていないこと、また格子定数変化から期待される $X=0.3$ の試料で単相が得られなかったため、これらの試料を 1450°C で合計12日間アニールした(3日ごとに粉砕)。しかしながら、どちらの試料とも単相は得られなかった。また、 $X=0.3$ の試料では焼成を繰り返すにつれて CeO_2 の存在割合が大きくなった。そして、 $X=0.5, 0.3$ の試料ともに焼成を続けるとパイロクロア相の存在割合が少なくなり、結晶性の低下がみられた。このことは長時間焼成によりSnの蒸発が進むことを示唆していると考えられ、この方法で真の平衡を得ることは難しいと考えられる。格子定数変化から期待される全てのXの範囲で単相を得るためには共沈法やゾル-ゲル法などの原料混合法が必要になると考えられる。単相領域よりXの大きい側、つまり Ca^{2+} -rich側で格子が小さくなった理由については、固相法に由来する不均一の影響が現れたためと考えている。すなわち粒界に他の相が偏析し、これが消失しにくいいため単相にならないと考えている。一方、単相領域よりXの値が小さい側、つまり Ca^{2+} -poor側で格子が大きくなった理由については、パイロクロア相の組成は変わらないでCeの価数が連続的に変化したと考えても説明できる。この場合、イオン半径の大きなCeの3価の割合が増え、酸素の空孔が生じて格子は大きくなるとも考えられる。Ceの一部が3価となり、酸素空孔を生成して格子が大きくなる例は ZrO_2 - CeO_2 の系について森本

ら [14]が報告している。

なお、本研究では合成は全て空気中で行ったが、酸素雰囲気中で焼成を行った場合には次の2つの効果が期待される。1つは酸素中ではCeは3価をとりにくくなり、 $X=0.5$ で単相試料が得られる可能性があること、もう1つは酸素中では SnO_2 の解離反応: $\text{SnO}_2=\text{SnO}+1/2\text{O}_2$ が抑制されて、長時間の焼成を行っても組成のずれは少なくなり、平衡の確認がしやすくなると考えられることである。

$\text{Sr}_2\text{xCe}_{2-2\text{X}}\text{Sn}_2\text{O}_7$ の系については組成に対する格子定数の変化はほとんど見られなかった。これはCa置換系よりも単相領域が狭いためとも考えられるが、Sr系の場合はCa系の場合と異なり Sr^{2+} のイオン半径は0.126nmと大きい。または Sr^{2+} と、 Ce^{4+} のイオン半径(0.097nm)との平均イオン半径である0.1115nmは Ce^{3+} のイオン半径である0.1143nmとほぼ等しいため、仮にCaと同程度の単相領域を持っていたとしても格子定数は組成に対してほとんど変化しないと考えられる。

2-5-6 格子定数とAサイトイオンのイオン半径との間の関係

Figure 2-11に既存の希土類-Snパイロクロア型化合物および合成した新しいパイロクロア型化合物の格子定数とAサイトイオン半径の関係を示す。合成した新しいパイロクロア型化合物のAサイトのイオン半径は、電気的中性条件を満足させるように存在していると考えられる Ca^{2+} または Sr^{2+} , Ce^{3+} および Ce^{4+} の割合から、これらのイオン半径の加重平均により算出した。また、既存のパイロクロア型化合物の格子定数の値はICDDカードに記載されている値を採用した。Figure 2-11に示したように合成した新しいパイロクロア型化合物は他の既存の希土類-Snパイロクロア型化合物直線上にのる。このことはAサイトにおいてCeイオンの一部は3価をとっているという考え、そしてこの新化合物がAサイト混合陽イオン型のパイロクロア型化合物であることの考えを裏付ける証拠であると考えられる。

2-5-7 Ceの異常原子価の原因

これまで、 $\text{Ca}_{2\text{X}}\text{Ce}_{2-2\text{X}}\text{Sn}_2\text{O}_7$ および $\text{Sr}_2\text{xCe}_{2-2\text{X}}\text{Sn}_2\text{O}_7$ ではともに $X=0.5$ で単相が得られず、Ce-rich側で単相が得られており、Ceの一部は3価をとっていると考えられることを述べた。すなわち、これらの系ではCeがAサイトを占有する場合には4価のみが入るより、3価と4価が共存する方が安定となると考えられる。このような CeO_2 として4価が安定なCeが結晶構造中で3価をとりにくいという現象は CeO_2 と V_2O_5 との反応

$CeO_2 + 1/2V_2O_5 \rightarrow CeVO_4 + 1/4O_2$ によって生成する $CeVO_4$ についても見られる [15]。吉村 [16]は種々の酸化物と CeO_2 を混合成形し、大気中あるいはアルゴン中で試料を加熱した結果に基づきCeの還元され易さについて以下のように整理した。

- ①一般に、高原子価イオンの酸化物との反応に際しては還元が起こりやすい。
- ②一般に、小さなイオンの酸化物との反応に際しては還元が起こりやすい。
- ③同一の酸化物でも、組成比がCe-poor側であるほど還元が起こりやすい。
- ④いわゆる酸素酸塩を生成する場合に還元が起こりやすく、固溶体や複酸化物を生成する場合には起こりにくい。
- ⑤ペロブスカイト型化合物を生成する場合には、A位置に入る場合に還元が起こりやすい。

本研究で合成された $Ca_{2x}Ce_{2-2x}Sn_2O_7$ および $Sr_{2x}Ce_{2-2x}Sn_2O_7$ の場合には①～④は必ずしも当てはまらないが、⑤については興味深い。すなわち、本研究の結果からペロブスカイト型のみならずパイロクロア型でもA位置に入る場合には還元が起こりやすいと考えられる。

$CeVO_4$ のCeが3価をとりやすい理由は、 $CeVO_4$ ではOがVに強く配位して $Ce[VO_4]$ なる酸素酸塩を構成しているため中心元素のVは還元されにくく、逆にその酸素酸イオンと結合しているCeは直接酸素との結合が弱くなるために原子価が低い状態に向かうと説明されている [16]。 $Ca_{2x}Ce_{2-2x}Sn_2O_7$ および $Sr_{2x}Ce_{2-2x}Sn_2O_7$ はパイロクロア型の構造をとっているが、1-2-1で記述したようにパイロクロア型構造では格子の骨格は BO_6 八面体が構成しており、Aサイトイオンは6個の BO_6 八面体の作る間隙に入っていて構造の形成にはあまり関与していない。すなわち、AサイトイオンとOとの結合はBサイトイオンとOとの結合に比べてかなり弱いため、CeはA位置で還元を受けやすいと考えられるのである。

2-6 $(Ca,Ce)_2Sn_2O_7$ および $(Sr,Ce)_2Sn_2O_7$ の電気伝導度

2-6-1 電気伝導度測定のための目的

Figure 2-11に示したように $Ca_{2x}Ce_{2-2x}Sn_2O_7$ のパイロクロア型複酸化物の格子定数およびAサイトのイオン半径は $Eu_2Sn_2O_7$ とほぼ等しい。しかしながら、 $Eu_2Sn_2O_7$ の色は白色であるのに対して、合成した新しいパイロクロア型化合物は2-5-2で述べたように着色しており、その色はCa量とともに若草色～青紫色～紫色変化する。このことはCaやSr量 x とともにCeの価数が増加し、電子構造が変化するためと考えられる。また、前節ではCeが一部3価をとるのはパイロクロア型の構造の結晶学的な要求から生じているためと考

えられることを述べた。そこで本節では、これらの試料の電気伝導度を測定し、混合原子価の効果について知見を得ることを目的とする。

2-6-2 電気伝導度測定

1273Kにおける焼成直後の試料の電気伝導度を測定すると若干測定値がドリフトした。これは1450°Cで焼成後、電気炉から空気中に急速に取り出した試料の価電子の状態が保持されていたために1273Kのような低温の状態に戻るのにしばらく時間がかかったために生じたと考えられる。そこで本研究ではすべての試料を1273Kで3日間アニールし、電気伝導度の値が変化しなくなるのを確認してから測定を行った。

Figure 2-12に酸素中 ($\log(pO_2 / \text{MPa}) = -1$) で測定した $\text{Ca}_{2x}\text{Ce}_{2-2x}\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($x=0.43$) の試料について温度を780~1273Kと変化させた際のゼーベック係数の変化を示した。ゼーベック係数が負の値であることから、キャリアとして電子が存在することがわかる。

Figure 2-13に酸素中で測定した $\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Sn}_2\text{O}_7$ および $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{1.3}\text{Sn}_2\text{O}_7$ の電気伝導度 σ の温度に対するアレニウスプロットを示す。この図からどちらの化合物も半導性を示すことがわかった。また、この図において $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{1.3}\text{Sn}_2\text{O}_7$ は若干曲がっているが、この理由については2-6-3で考察する。Figure 2-13には比較のため $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ならびに $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [17]の電気伝導度も示した。これら2つの化合物もパイロクロア型複酸化物であり、この図に示すように半導性を示すが、電気伝導度の値は $\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Sn}_2\text{O}_7$ や $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{1.3}\text{Sn}_2\text{O}_7$ に比べて2~4桁ほど低い。

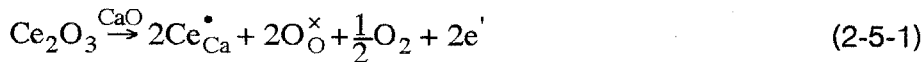
Figure 2-14に1273K、酸素中における $\text{Ca}_{2x}\text{Ce}_{2-2x}\text{Sn}_2\text{O}_7$ の電気伝導度の組成依存性を示す。これから、電気伝導度は x の増加とともに単調に低下することがわかる。

Figure 2-15に $\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Sn}_2\text{O}_7$ および $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{1.3}\text{Sn}_2\text{O}_7$ の1273Kにおける電気伝導度の酸素分圧依存性を示す。電気伝導度は両化合物ともに酸素分圧の変化に対してほぼ一定であり、酸素分圧の低下に対する電気伝導度の増加の傾きは $1/200$ と非常に小さい値となった。また、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Sn}_2\text{O}_7$ の試料を熱天秤にセットし、1273Kで酸素中および窒素中雰囲気における試料の重量変化を調べたが、変化は検出されなかった。これらの結果から、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Sn}_2\text{O}_7$ の酸素不定比性は今回測定した温度や雰囲気ではほとんど見られないことがわかる。Figure 2-15から酸素分圧が 10^{-16} MPa以下で急速に低下することがわかるが、この試料を取り出して粉末X線分析を行ったところパイロクロア型複酸化物が分解していた。

2-6-3 電導機構の解釈

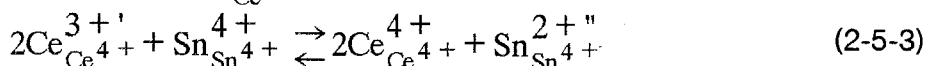
Araiら [18]は $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{CaO})_x$, ($0.1 \leq x \leq 0.8$)が $550 \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲で輸率 t が $0.98 \sim 1$ の酸素イオン伝導体であることを示した。ここで、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Sn}_2\text{O}_7$ および $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{1.3}\text{Sn}_2\text{O}_7$ の電気伝導度の温度依存性を $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}$, CeO_2 および $(\text{ZrO}_2)_{0.85}(\text{CaO})_{0.15}$ と比較すると (Figure 2-16)、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Sn}_2\text{O}_7$ および $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{1.3}\text{Sn}_2\text{O}_7$ の電気伝導度の温度依存性は $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}$ のそれとほとんど一致することがわかる。このことから、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Sn}_2\text{O}_7$ および $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{1.3}\text{Sn}_2\text{O}_7$ が酸素イオン導電体である可能性も否定できない。しかしながら、 $\text{Ca}_{2x}\text{Ce}_{2-2x}\text{Sn}_2\text{O}_7$ はFigure 2-12に示したように負のゼーベック係数を示したことから、少なくとも電子がキャリアとして存在することがわかる。

2-5節で述べたようにCeの一部は結晶の電気的中性条件を満たすために3価をとっていると考えられる。このため、 $(\text{Ca,Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ におけるキャリアの電子は以下の式にしたがって生成したと考えられる。



この式はドーピングしていないと仮想的した $(\text{Ca}^{2+}, \text{Ce}^{4+})_2\text{Sn}^{4+}_2\text{O}_7$ に対して3価のCeイオンが2価のCaイオンを置換したことを表す。この考察はFigure 2-14に示した結果とよく一致する。

明らかにこの生成したキャリアとして生成した電子は Ce^{4+} サイトかまたは Sn^{4+} サイトのいずれかに以下のいずれかの式に従ってトラップされていると考えられる。



しかしながら、これらの結果からだけでは、いずれの反応が実現しているかを明らかにすることは難しい。

Figure 2-15に示した、 $(\text{Ca,Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ にの電気伝導度が $p\text{O}_2$ の減少とともにごくわずかに上昇した現象は、化合物の酸素不定比性に伴いキャリアが以下の(2-5-4)または(2-5-5)に示すいずれかの式にしたがってあらたに生成したためと考えられる。しかしながら、この酸素不定比性は熱天秤では全く検出されなかったことからきわめて小さいと考えられる。



このとき生成した電子は Sn^{4+} イオンによって以下の反応によってトラップされると考

えられる。



これらの考察は $(\text{Ca}, \text{Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の系について述べてきた、同様のことが $(\text{Sr}, \text{Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の系についても適用できると考えられる。

Figure 2-13に示したように $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{1.3}\text{Sn}_2\text{O}_7$ の電気伝導度の温度依存性のグラフの直線は高温部で若干曲がっている。この現象は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ および $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ でも報告されているが、これらの系の電導機構はスモールポーラロン機構で説明されている[19, 20]。このことから、 $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{1.3}\text{Sn}_2\text{O}_7$ の電気伝導度の温度依存性のグラフの直線が高温部で若干曲がっている現象は、キャリアとして存在している電子がスモールポーラロン機構で伝導しているためと考えられる。また、Figure 2-12において $\text{Ca}_{2x}\text{Ce}_{2-2x}\text{Sn}_2\text{O}_7$ のゼーベック係数が温度とともに増加したが、これはキャリア濃度が熱的に活性化されていないことを示唆する。同様の現象は半導性の $\text{Na}_x\text{Ta}_y\text{W}_{1-y}\text{O}_3$ [21], $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_3$ [22] およびNiをドーブした CoO_3 [23]についても報告されているが、これらの物質についても電導機構はスモールポーラロン機構で説明されている。以上のことから、 $(\text{Ca}, \text{Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ および $(\text{Sr}, \text{Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ においてキャリアとして生成している電子はスモールポーラロンのホッピングによって伝導していると考えられる。

2-7 まとめ

本章では鉛を含まない球対称の電子配置を持つ陽イオンがAサイトを占有する場合の応用例として、Aサイトを価数の異なる陽イオンが占有する $(\text{A}^{2+}\text{A}^{4+})_2\text{B}^{4+}_2\text{O}_7$ 型のパイロクロア型複酸化物の生成条件を結晶構造の観点から考察し、提案した。その結果、以下の点が明らかになった。

- ① $(\text{A}^{2+}\text{A}^{4+})_2\text{B}^{4+}_2\text{O}_7$ 型のAサイト混合陽イオン型のパイロクロア型複酸化物の生成条件は以下に示す一組の式で記述できる。

$$\begin{aligned} \Delta d(\text{A}^{2+} - \text{O}) &= d(\text{A}^{2+} - \text{O}) - (r_{\text{A}^{2+}} + r_{\text{O}}) > 0 \\ \Delta d(\text{A}^{4+} - \text{O}') &= d(\text{A}^{4+} - \text{O}') - (r_{\text{A}^{4+}} + r_{\text{O}'}) < 0 \end{aligned}$$

- ②①条件を満たす A^{2+} および A^{4+} イオンの組み合わせについて

$(\text{Ca}, \text{Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $(\text{Sr}, \text{Ce})_2\text{O}_7$, $(\text{Cd}, \text{Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ および $(\text{Ca}, \text{Ce})_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ の4種類の新化合物の合成に成功し、この範囲外のイオンの組み合わせについては化合物は生成しなかった。なお、イオン半径がこの範囲内にあっても必ずしも化合物が生成しなかったことから、

これらの式は必要条件であることがわかった。すなわち、球対称な電子配置を持つ陽イオンがAサイトを占有する場合にはその生成条件は基本的に幾何学的な関係で記述が可能であることが明らかになった。

- ③生成した新化合物のうち、 $(\text{Ca,Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ および $(\text{Sr,Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ については単相領域を調べたところそれぞれ $\text{Ca}_{2x}\text{Ce}_{2-2x}\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($0.35 \leq x \leq 0.43$)および $\text{Sr}_{2x}\text{Ce}_{2-2x}\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($0.345 \leq x \leq 0.365$)であり、単相領域は $x=0.5$ よりもCe-rich側であることがわかった。このことから結晶中での電気的中性条件を満たすためにCeの一部は3価をとっていることがわかった。この、Ceが一部3価をとっているということはAサイトのイオン半径と格子定数の間の直線関係からも裏付けられた。
- ④ CeO_2 として4価が安定なCeが化合物中で還元されやすいという現象は酸素酸塩においては比較的よく見られる現象であるが、このことが $(\text{Ca,Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ および $(\text{Sr,Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ についてみられたことから、パイロクロア型複酸化物のAサイトイオンと酸素イオンとの結合は、Bサイトイオンと酸素イオンとの結合に比べて弱いことを意味する。このことはパイロクロア型の結晶構造の特徴と一致する。
- ⑤結晶構造的な特徴によって3価と4価のCeが混在している $(\text{Ca,Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ および $(\text{Sr,Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ について電気伝導度を測定した。その結果、これらは $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ や $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ のような他の希土類-Snのパイロクロア型複酸化物よりも2~4桁高い伝導性を示す半導体であることがわかった。また、ゼーベック係数の測定から優勢なキャリアは電子であることがわかった。また、酸素分圧に対してほとんど伝導性が変化しないこと、およびゼーベック係数が温度とともに大きくなる現象からその電導機構はスモールポーラロン機構ではないかと考えた。

第2章参考文献

- [1] O. Knop, F. Brisse, L. Castelliz and Sutarno, *Can. J. Chem.*, 43 2812 (1965)
- [2] F. Brisse, D. J. Stewart, V. Seidl and O. Knop, *Can. J. Chem.*, 50 3648 (1972)
- [3] A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 7 1704 (1968)
- [4] R. D. Shannon, *Acto Crystallogr.*, A32 751 (1976)
- [5] L. G. Nikiforov, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 17 347 (1972)
- [6] O. Knop, F. Brisse and L. Castelliz, *Can. J. Chem.*, 47 971 (1969)
- [7] B. C. Chakoumakos, *J. Solid State Chem.*, 53 120 (1984)
- [8] F. Izumi, *J. Solid State Chem.*, 38 381 (1981)
- [9] 泉 富士夫、日本結晶学会誌、27 23 (1985)
- [10] H. J. Rossel, *Nature*, 283 282 (1980)
- [11] R. A. McCauley and F. A. Hummel, *J. Solid State Chem.*, 33 99 (1980)
- [12] イ・エス・クリコフ著、遠藤敬一訳、『酸化物の熱力学』 pp. 114, 262、日ソ通信社
- [13] 『理化学辞典』第4版 pp. 497 岩波書店
- [14] 森本健司、八島正知、石澤伸夫、吉村昌弘、
1990年日本セラミックス協会秋季シンポジウム予稿集、pp.548
- [15] M. Yoshimura and T. Sata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42 3195 (1969)
- [16] 吉村昌弘著、『季刊化学総説3・珍しい原子価状態』、pp.128、
日本化学会編、学会出版センター
- [17] R. A. Chapman, D. B. Meadowcroft and J. Walkden,
J. Phys. D. Appl. Phys., 3 307 (1970)
- [18] H. Arai, T. Kunisaki, Y. Shimizu and T. Seiyama, *Solid State Ionics*, 20 241 (1986)
- [19] D. P. Karim and A. T. Aldred, *Phys. Rev.*, B20 2255 (1979)
- [20] K. Katayama, T. Ishihara, H. Ohta, S. Takeuchi, Y. Esaki and E. Inukai,
J. Ceram. Soc. Jpn., 97 1327 (1989), [*J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.*, 97 1324 (1989)]
- [21] J. P. Doumère, P. Dordor, E. Marquestaut, M. Pouchard and P. Hagenmüller,
Phys. Mag., B42 487 (1980)
- [22] B. Ellis, J. P. Dordor, M. Pouchard and P. Hagenmüller,
Solid State Commun., 51 9198 (1984)
- [23] J. A. K. Tarren, A. Malecki, J. C. Launay, P. Dordor, M. Pouchard and P. Hagenmüller,
Mater. Res. Bull., 19 989 (1984)

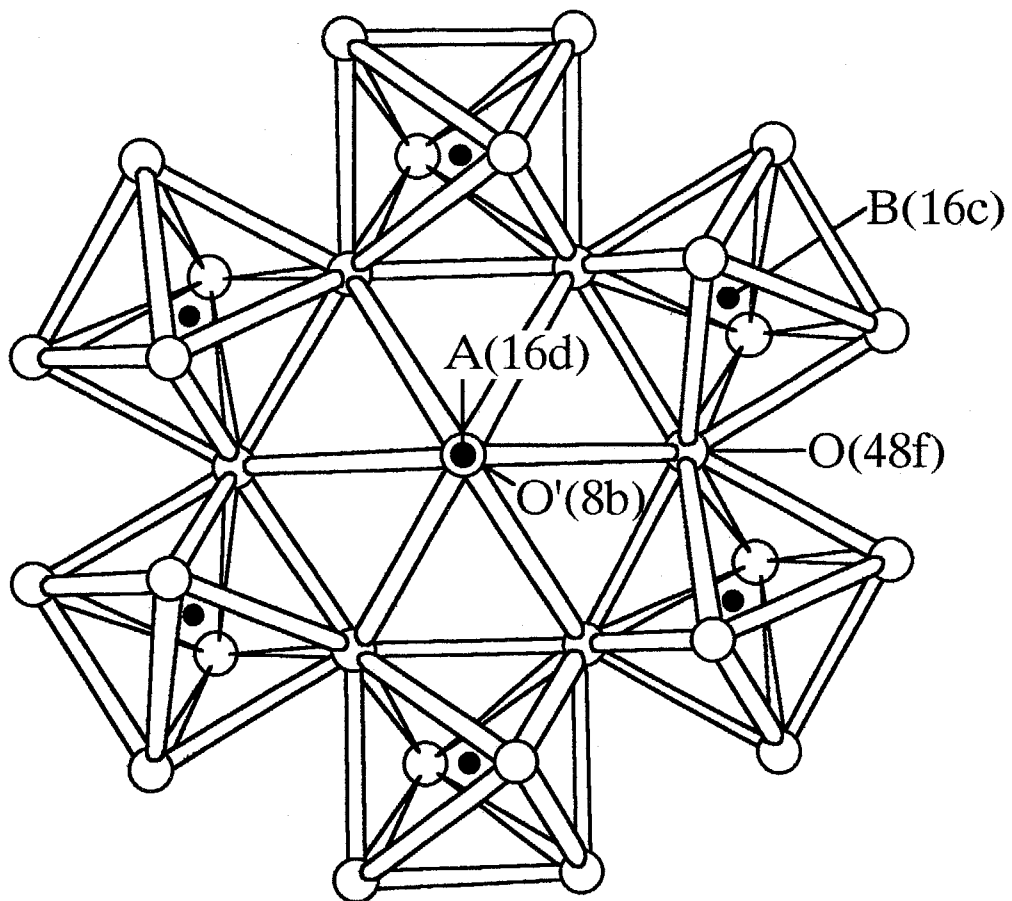
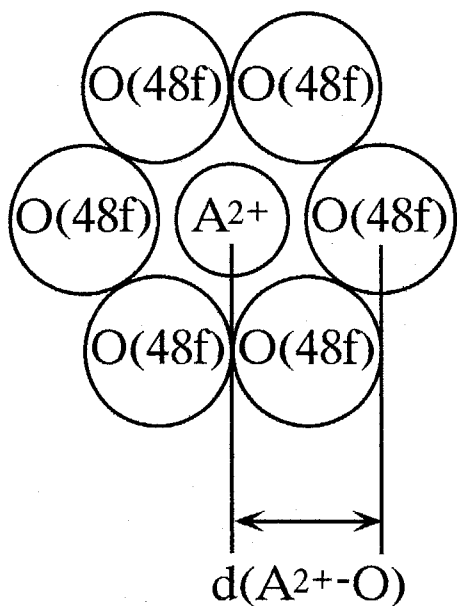
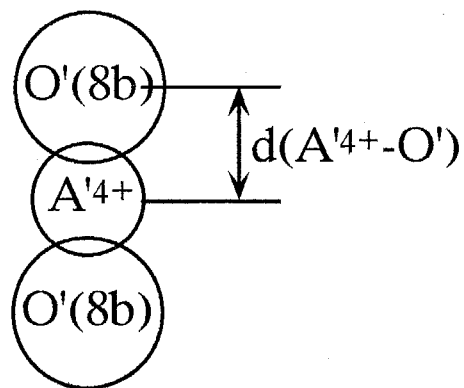


Figure 2-1 Pyrochlore structure based on corner-shared BO_6 octahedra.
 The center of the hexagons contains an overlapping projection of one A cation and two O' anions.



$$\Delta d(A^{2+}-O) > 0$$



$$\Delta d(A'^{4+}-O') < 0$$

Figure 2-2 Schematic drawing of formation conditions for $(A^{2+}, A'^{4+})B^{4+}_2O_7$ pyrochlore type compounds.

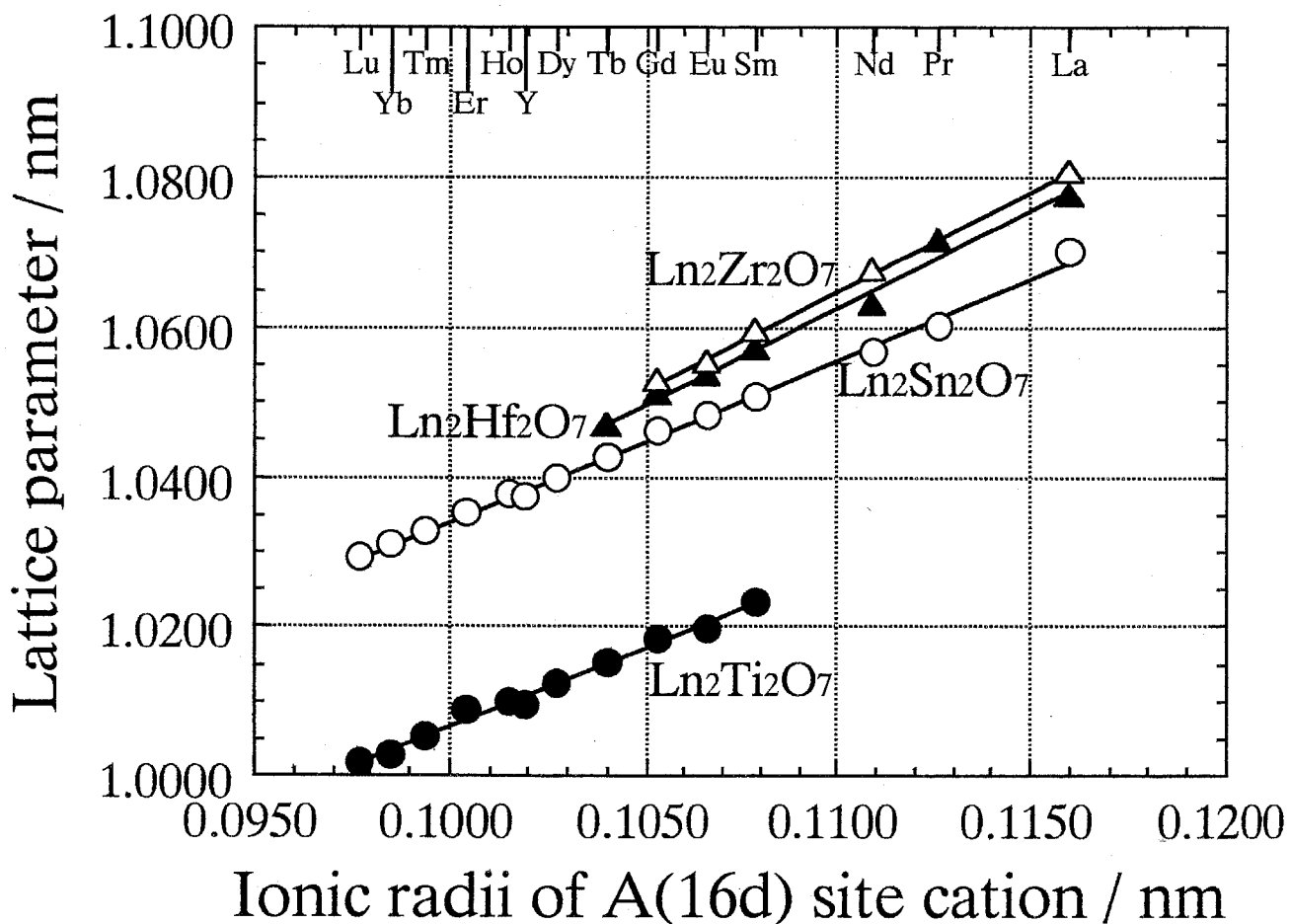


Figure 2-3 Relationship between lattice parameter and ionic radii of A(16d) site cation in $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore type compounds.

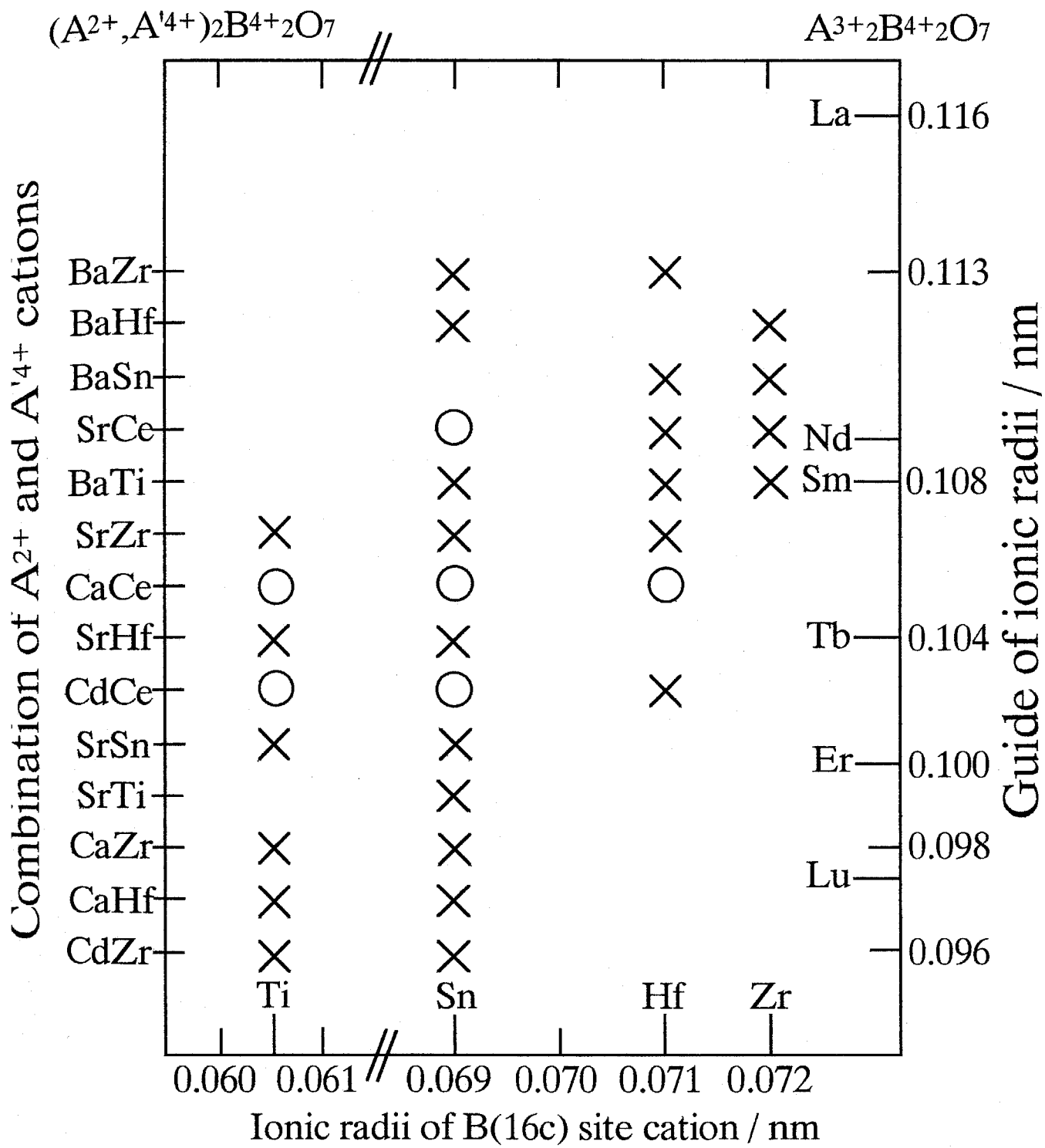


Figure 2-4 Result of the synthesis of $(A^{2+}, A^{4+})_2B_2O_7$ pyrochlore type compounds.

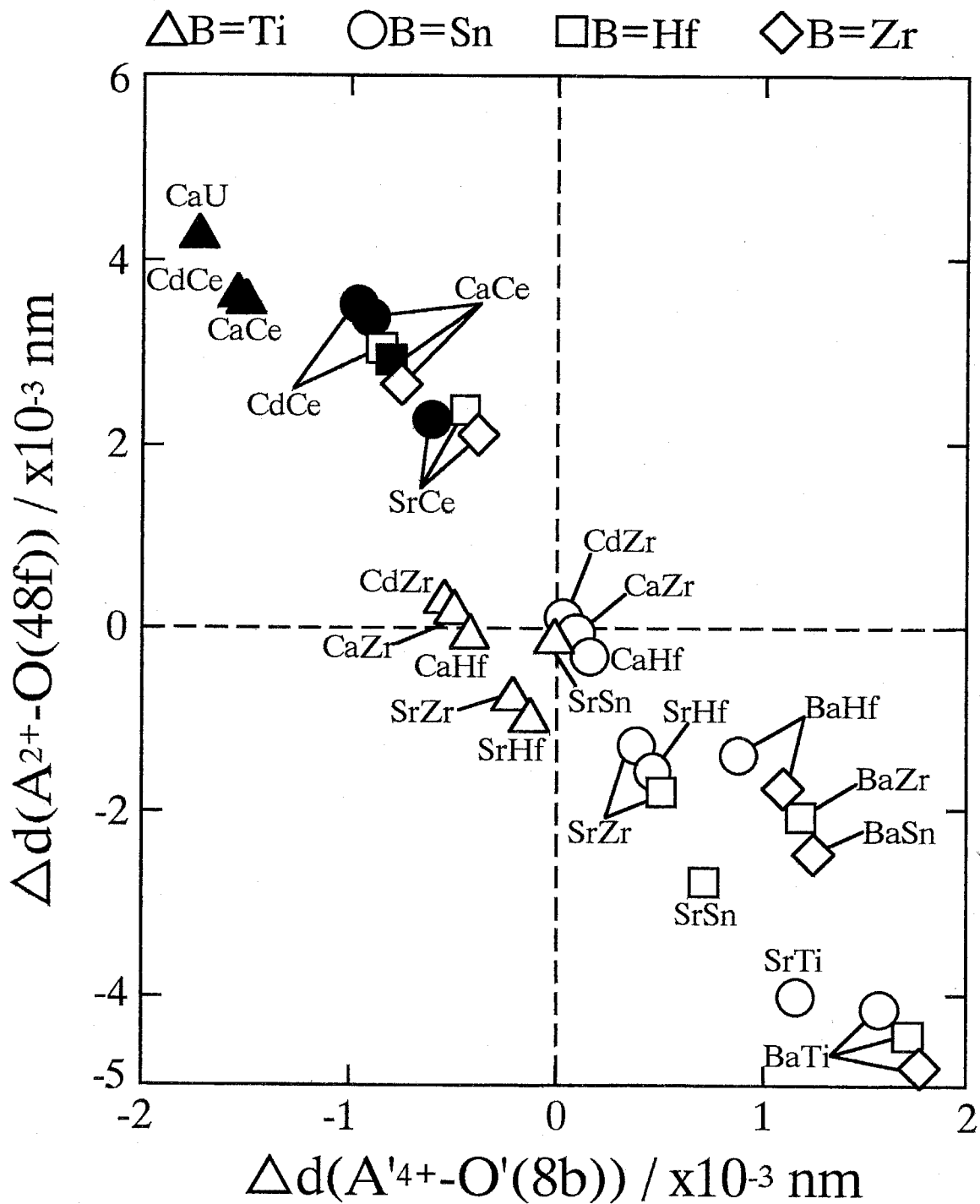


Figure 2-5 Formation diagram of $(A^{2+}, A^{4+})B^{4+}_2O_7$ pyrochlore type compounds based on $\Delta d(A^{2+}-O)$ and $\Delta d(A^{4+}-O')$. Closed symbols indicate the combinations with which formation of pyrochlore type compounds were identified.

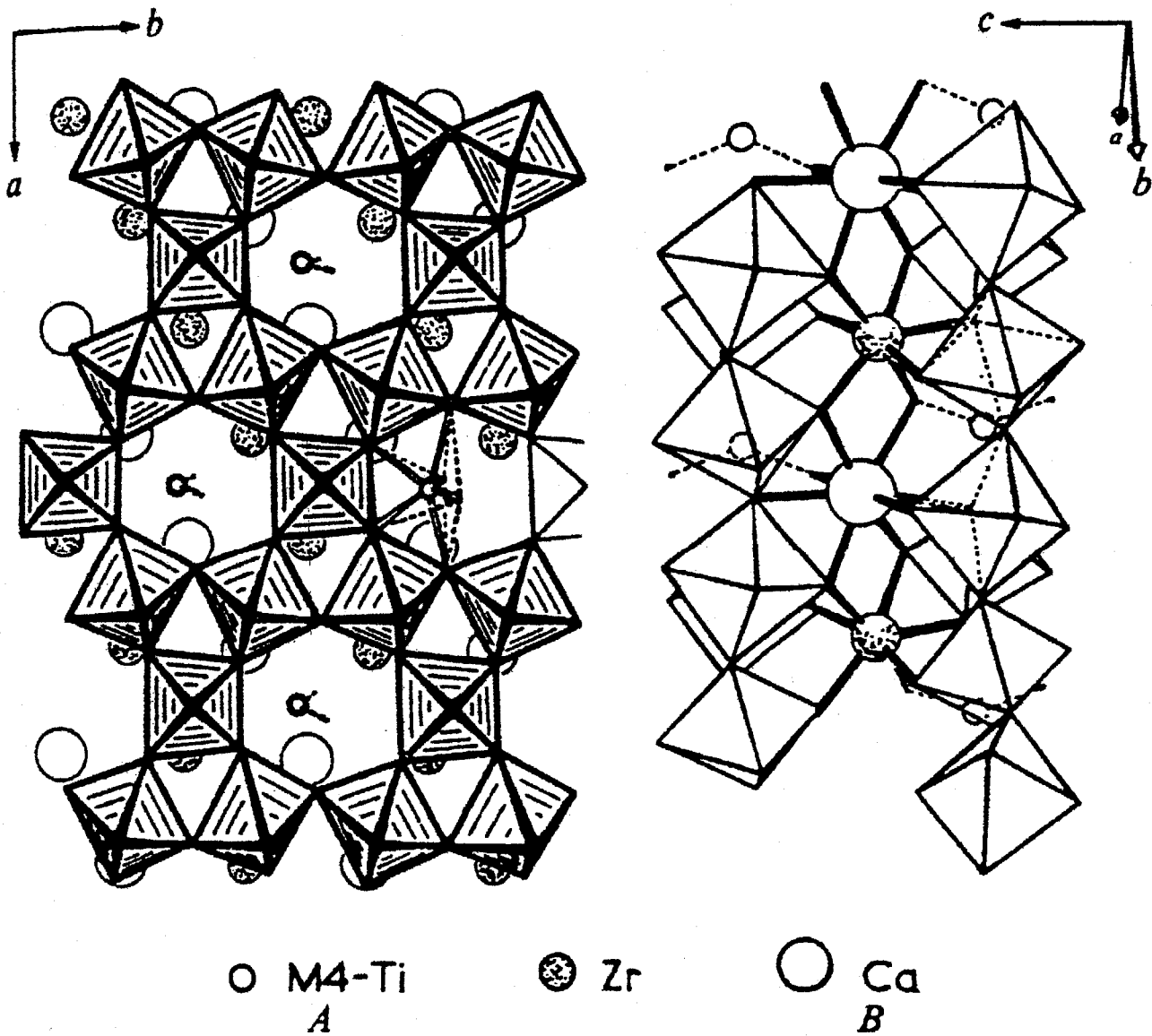


Figure 2-6 Crystai structure of $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (after Rossel [10]).

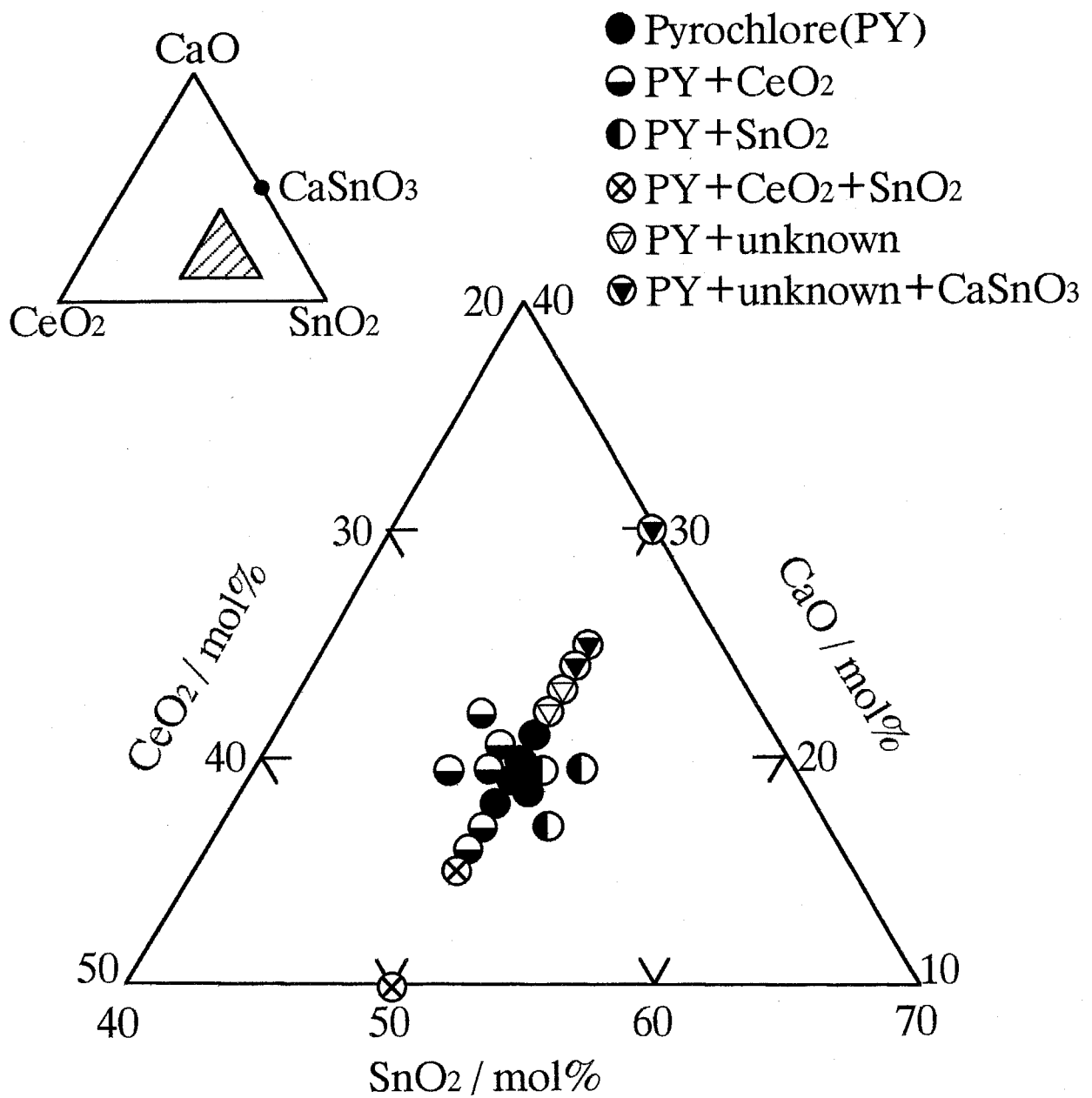


Figure 2-7 Relationship between the batch compositions and the resulting phases in Ca-Ce-Sn-O system after firing at 1450°C in air.

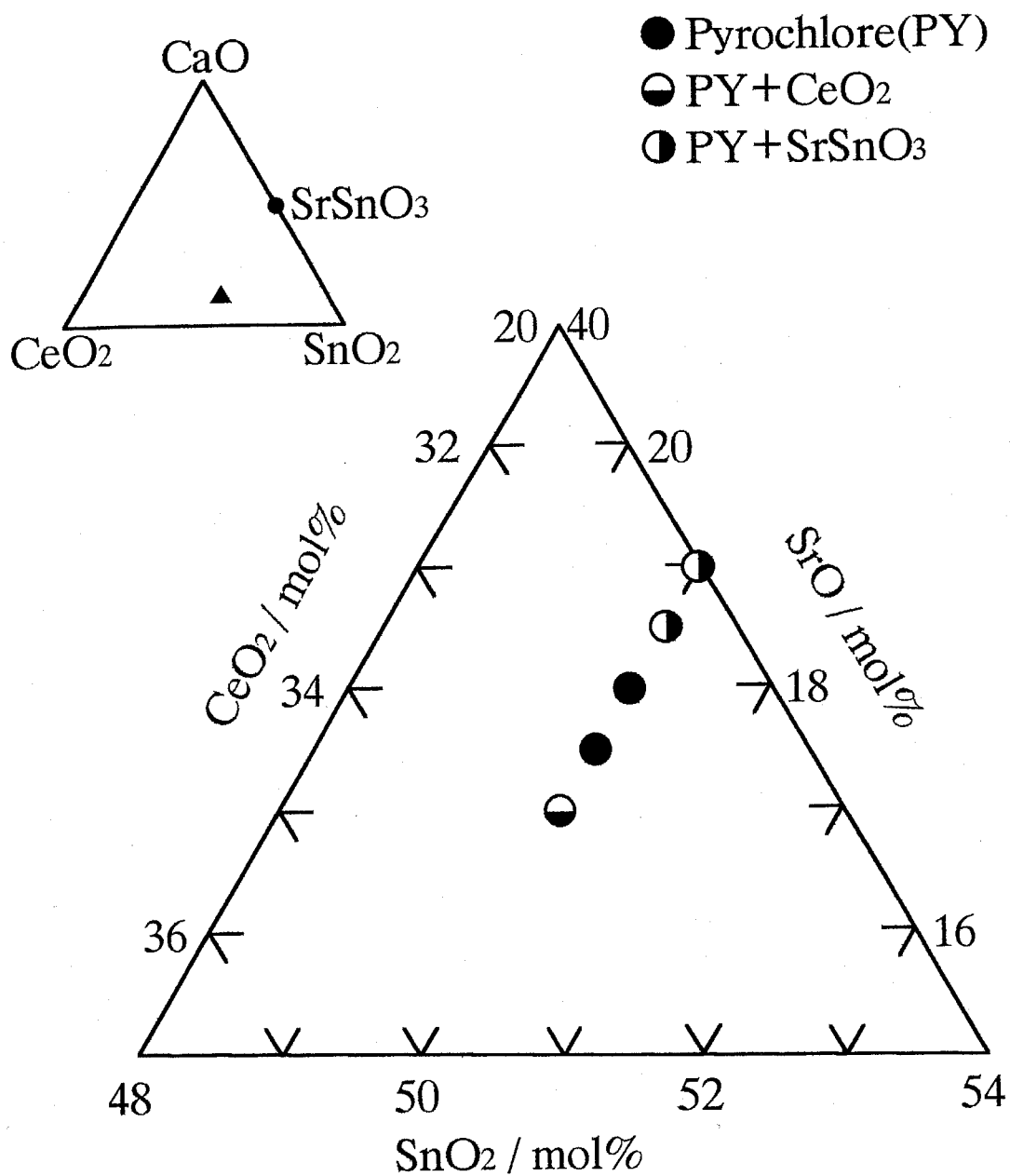


Figure 2-8 Relationship between the batch compositions and the resulting phases in Sr-Ce-Sn-O system after firing at 1450°C in air.

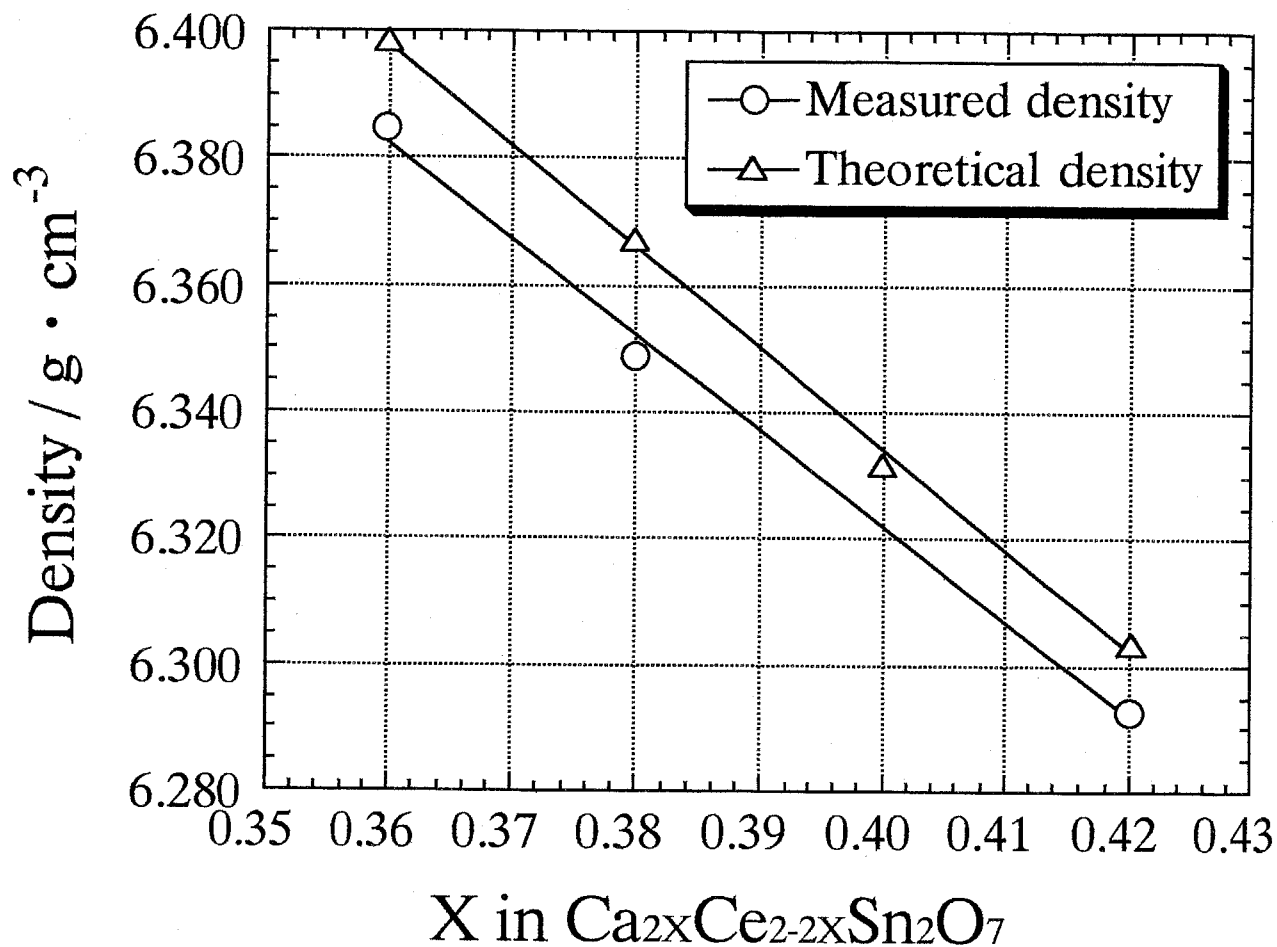


Figure 2-9 Change of measured and theoretical density with X in $\text{Ca}_{2x}\text{Ce}_{2-2x}\text{Sn}_2\text{O}_7$.

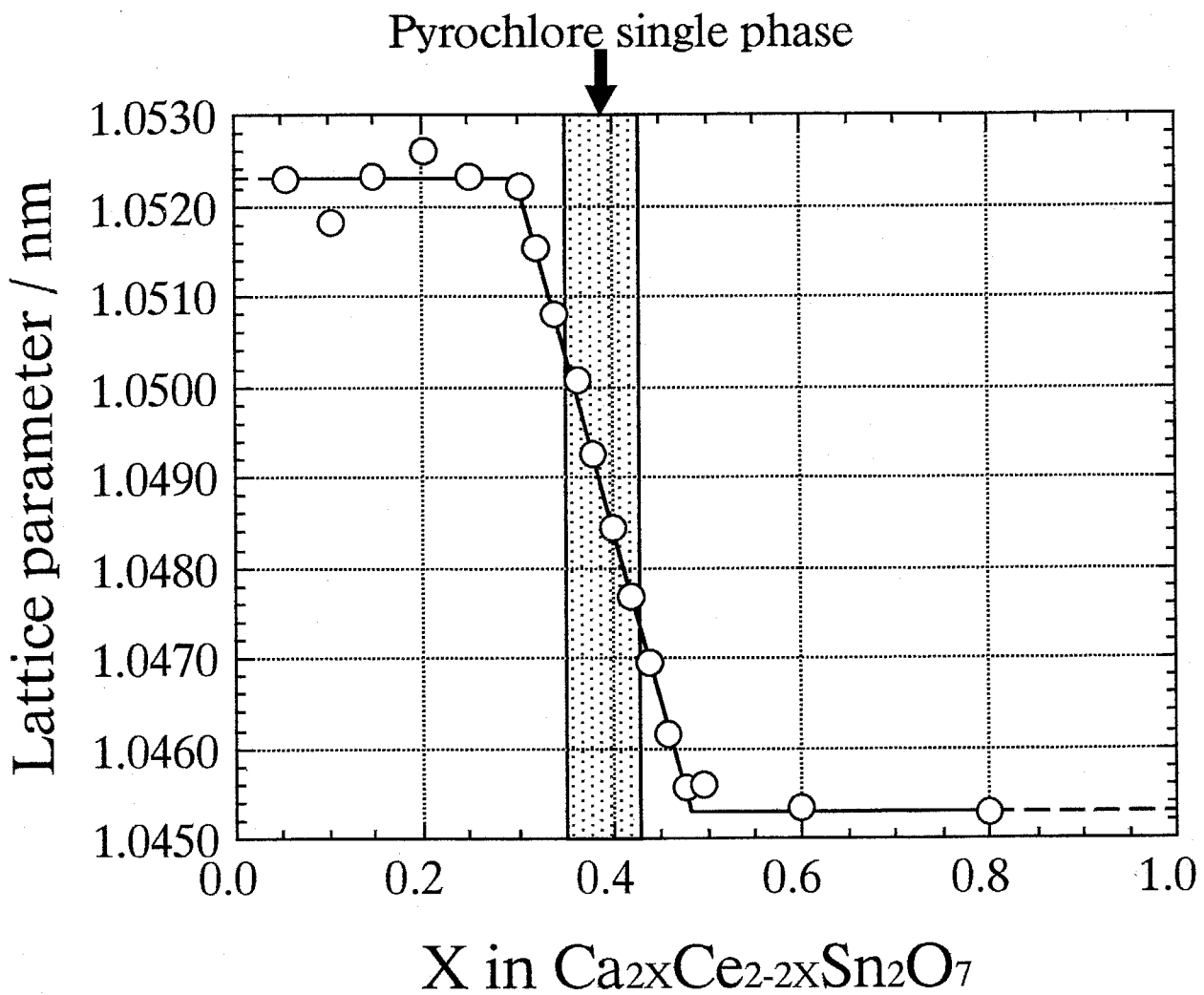


Figure 2-10 Relationship between lattice parameter and X in $\text{Ca}_{2x}\text{Ce}_{2-2x}\text{Sn}_2\text{O}_7$.

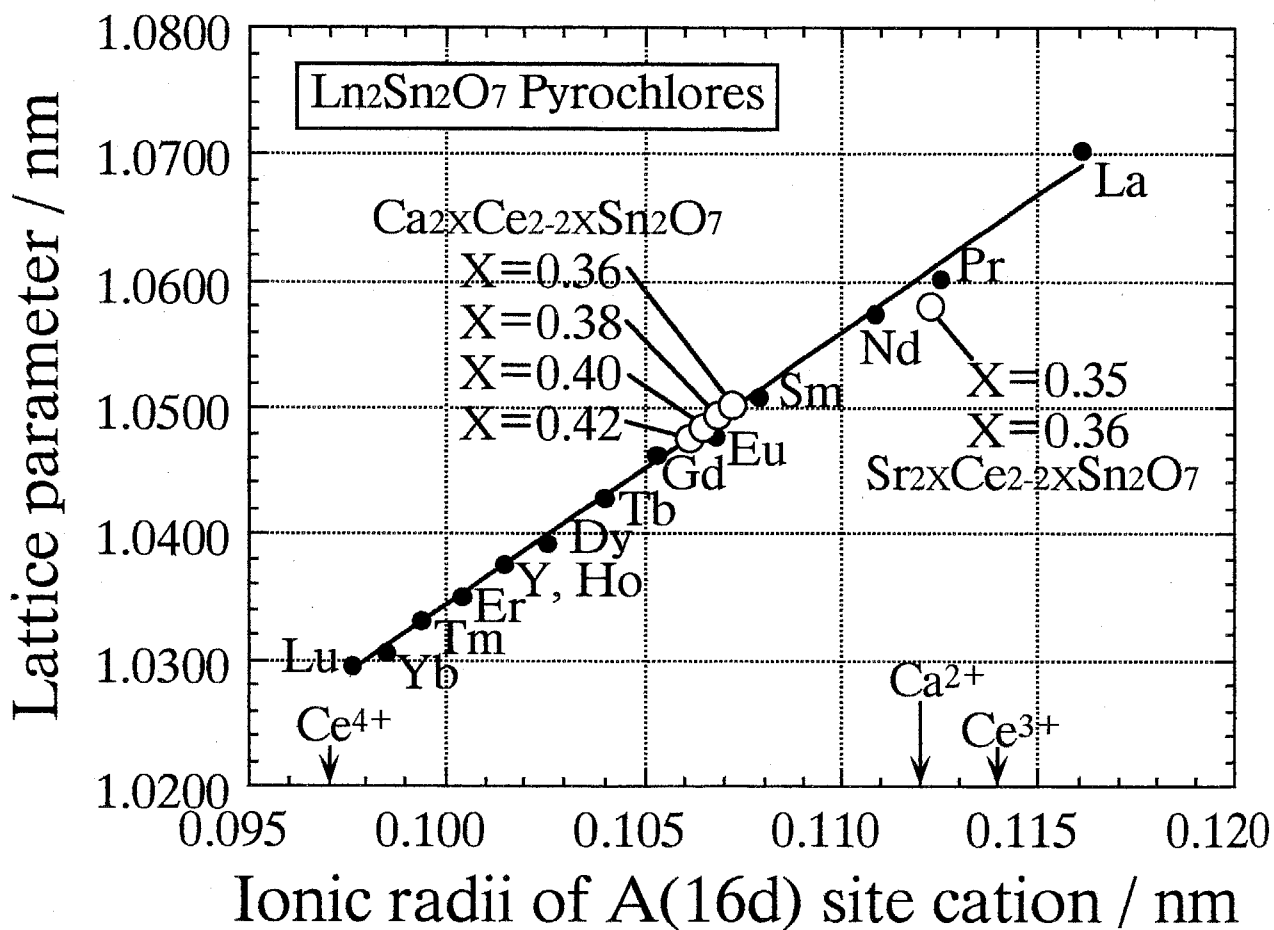


Figure 2-11 Relationship between lattice parameter of Ln₂Sn₂O₇ pyrochlore type compound and ionic radii of A(16d) site cation.

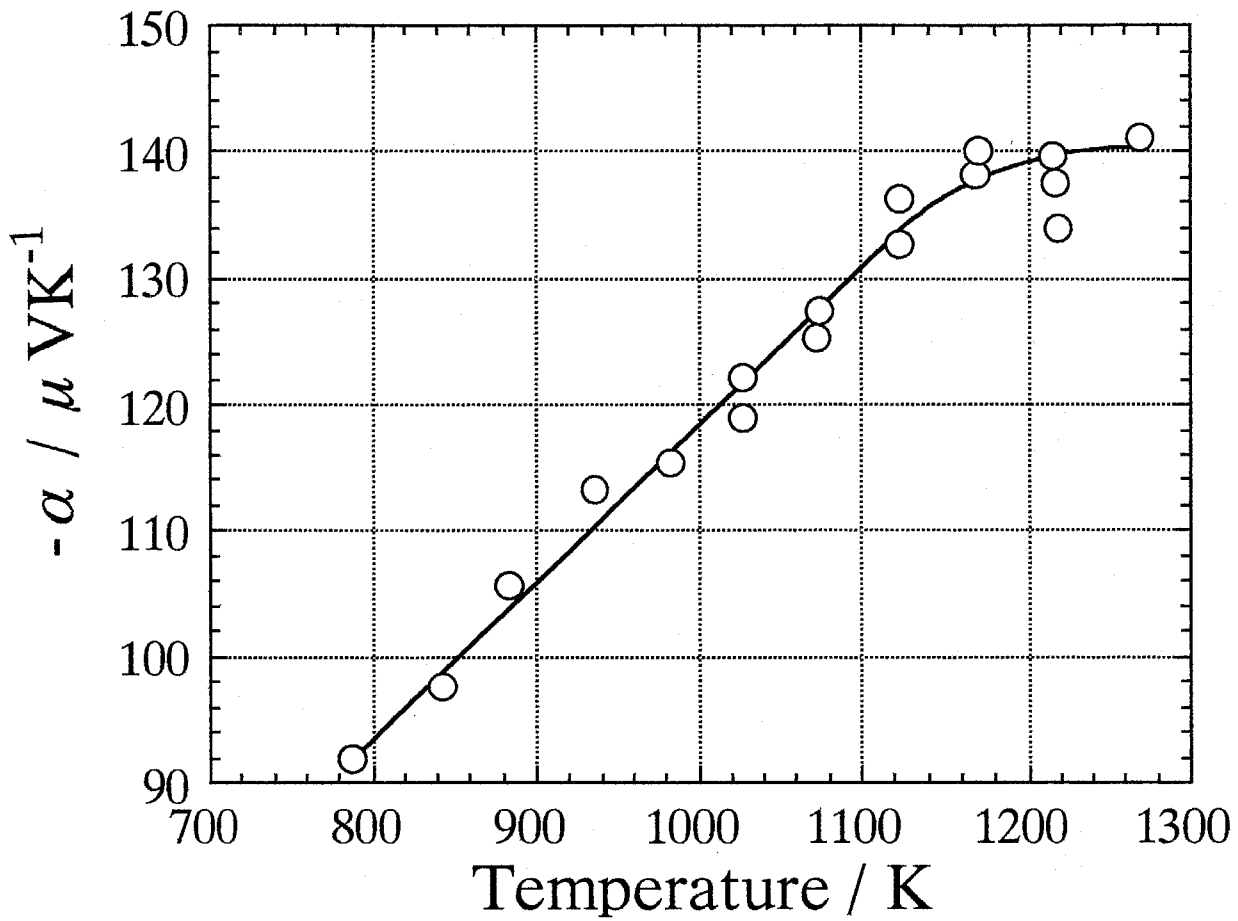


Figure 2-12 Seebeck coefficient of $\text{Ca}_{2x}\text{Ce}_{2-2x}\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($X=0.43$) as a function of temperature in O_2 .

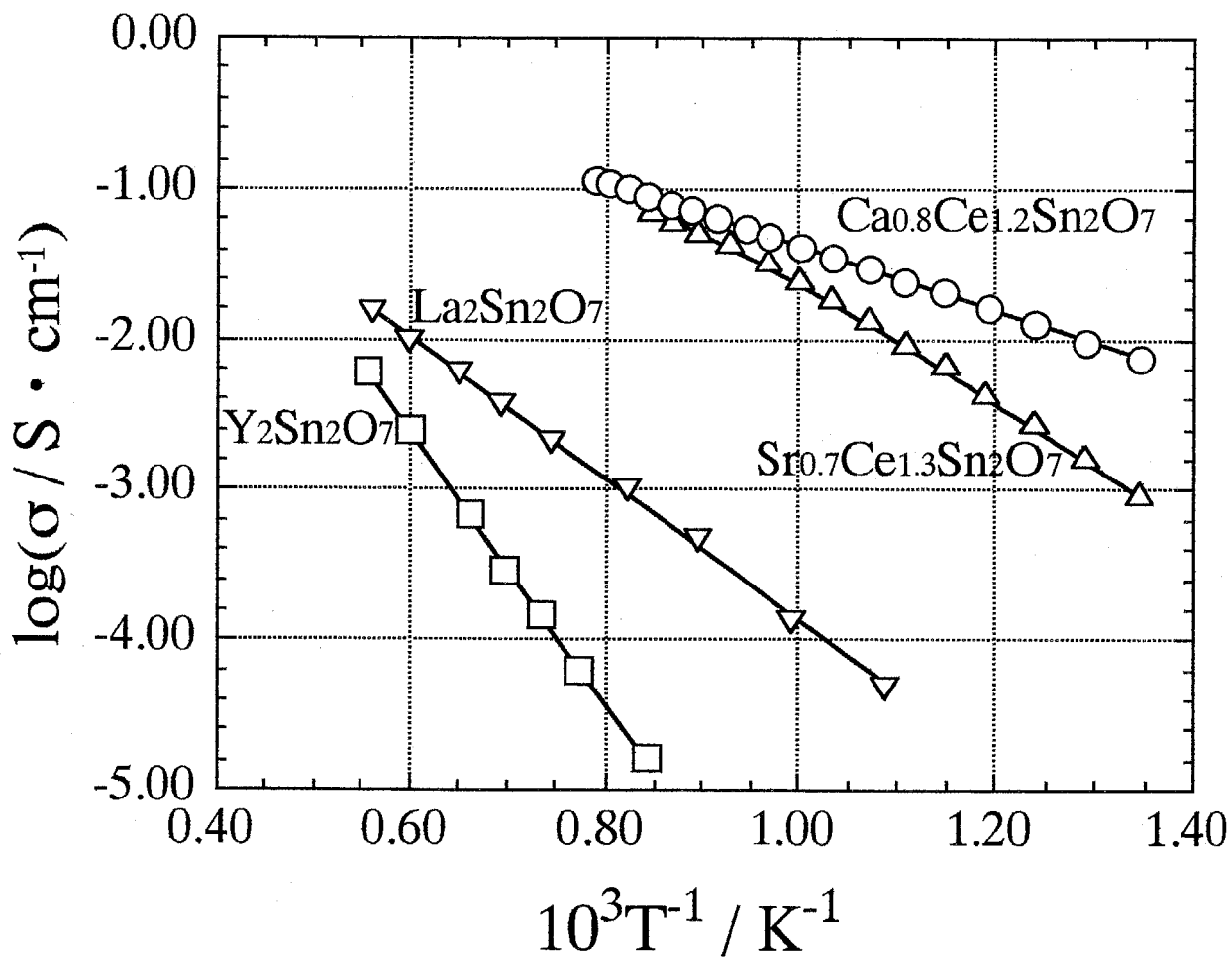


Figure 2-13 Electrical conductivities of $Ca_{0.8}Ce_{1.2}Sn_2O_7$ and $Sr_{0.7}Ce_{1.3}Sn_2O_7$ as a function of temperature in O_2 . The conductivities of $La_2Sn_2O_7$ and $Y_2Sn_2O_7$ [17] are also plotted for comparison.

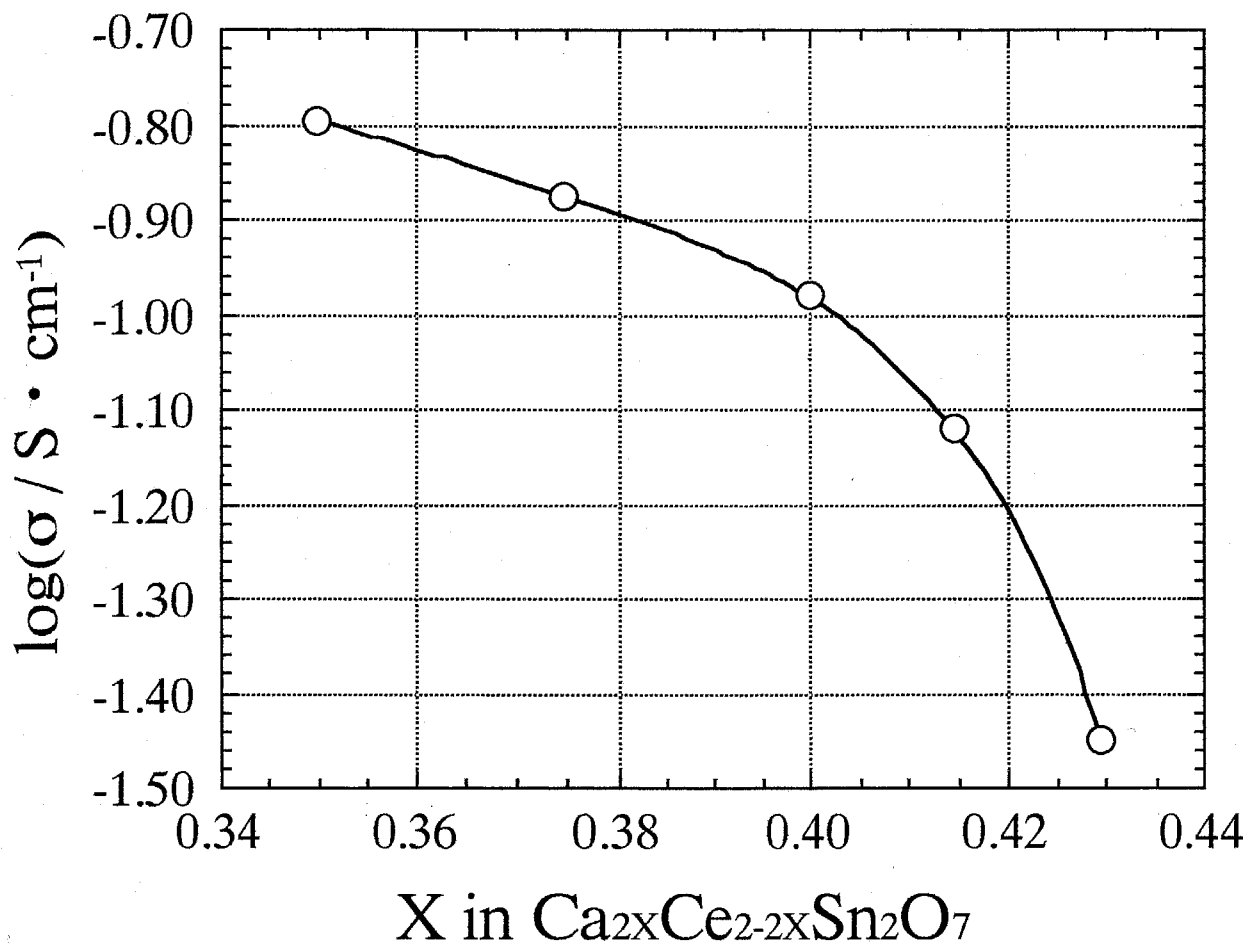


Figure 2-14 Dependence of electrical conductivities on composition X in $\text{Ca}_{2x}\text{Ce}_{2-2x}\text{Sn}_2\text{O}_7$ at 1273K in O_2 .

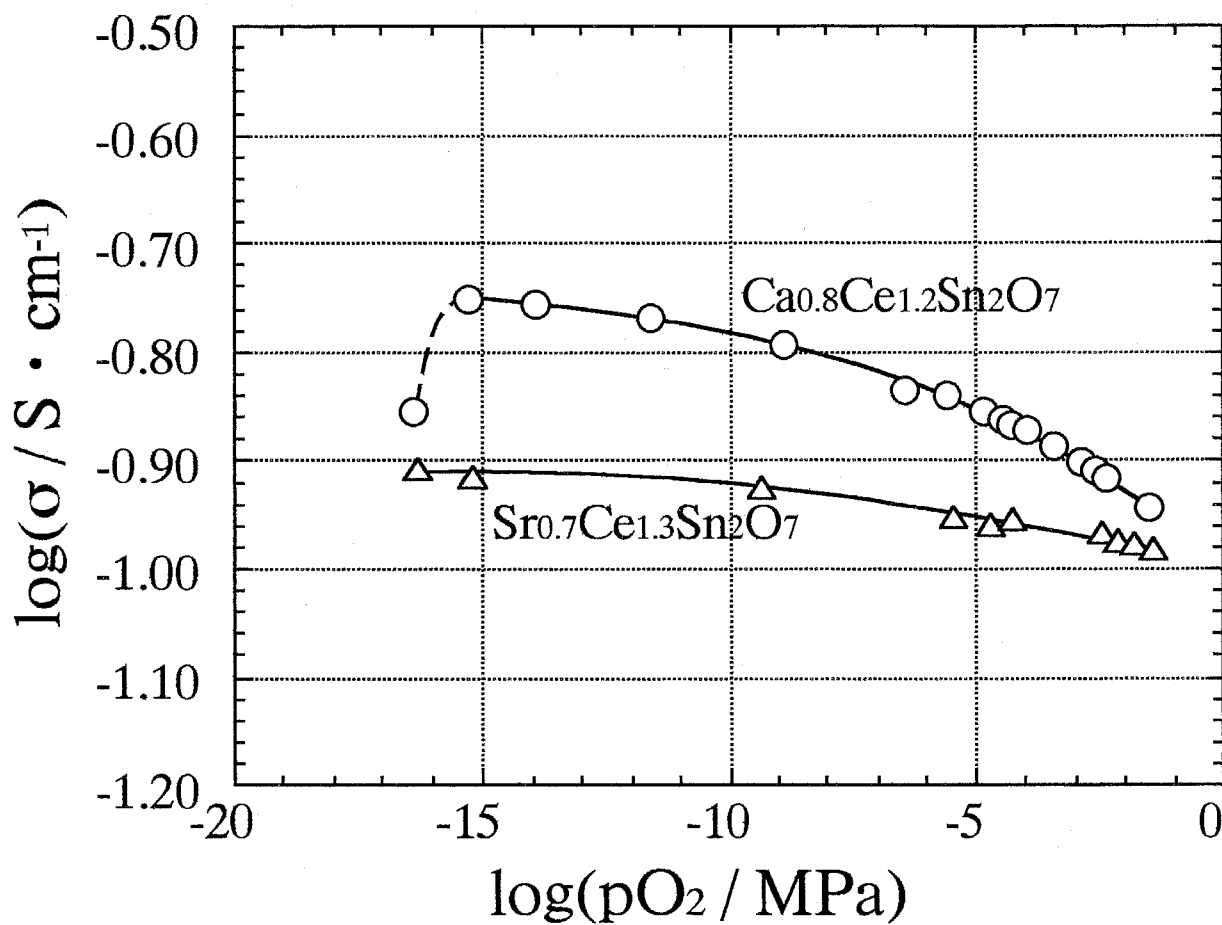


Figure 2-15 Relationship between electrical conductivities of $\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{1.3}\text{Sn}_2\text{O}_7$ and oxygen partial pressure at 1273K.

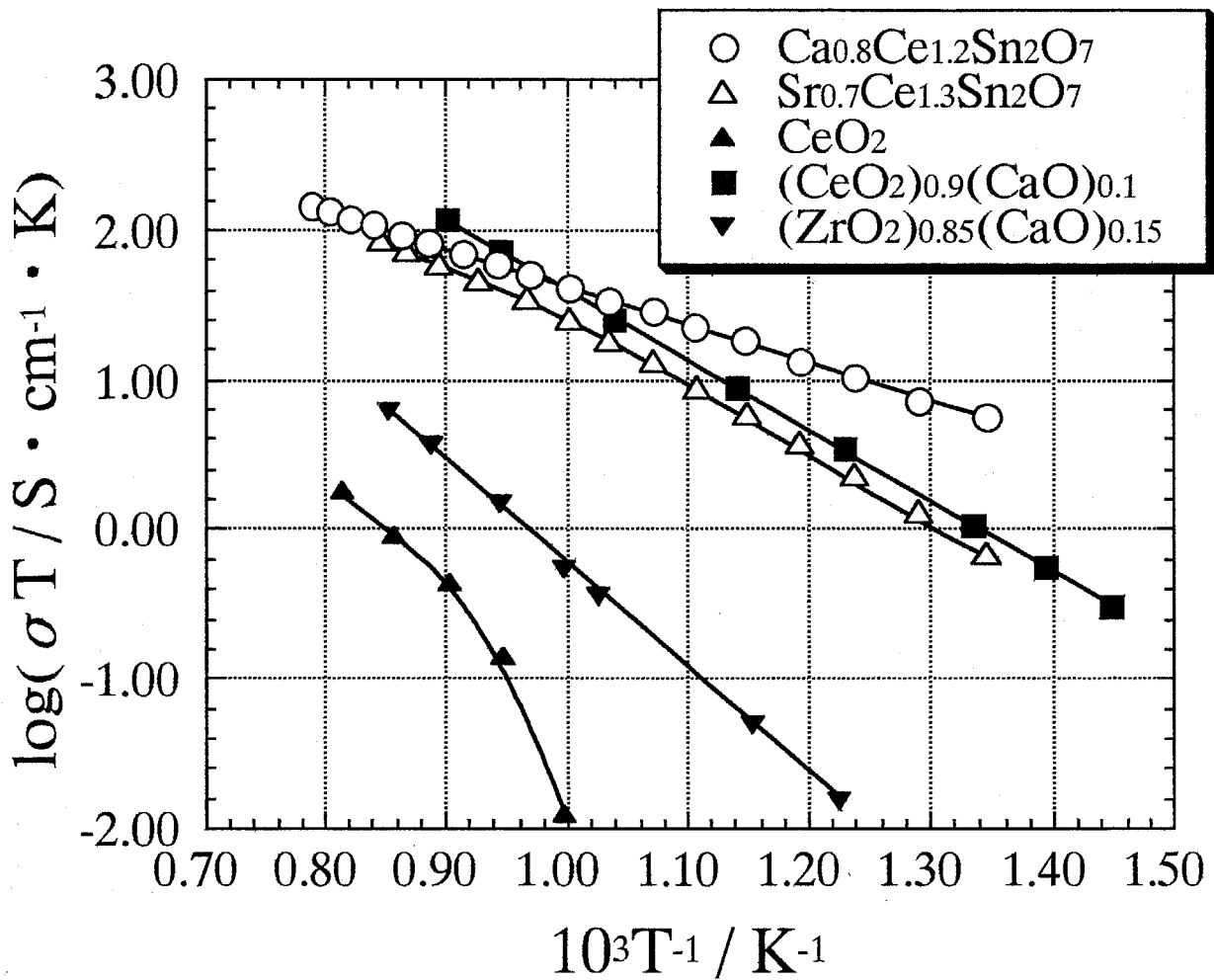


Figure 2-16 Comparison of electrical conductivities of $Ca_{0.8}Ce_{1.2}Sn_2O_7$ and $Sr_{0.7}Ce_{1.3}Sn_2O_7$ with that of CeO_2 , $(CeO_2)_{0.9}(CaO)_{0.1}$ and $(ZrO_2)_{0.85}(CaO)_{0.15}$ (After Arai et al. [18]).

Table 2-1 Comparison of interatomic distances of d(A-O) and d(A-O') with sum of ionic radii of r_A and r_O .

Compound	d(A-O) / nm	d(A-O') / nm	r_A+r_O / nm	Ref.
Er ₂ Ti ₂ O ₇	0.2471	0.2182	0.2384	1
Cd ₂ Nb ₂ O ₇	0.2647	0.2246	0.248	2
Hg ₂ Nb ₂ O ₇	0.261	0.2263	0.252	3

Table 2-3 The batch compositions and the analytical compositions of two samples, A:Ca_{0.8}Ce_{1.2}Sn₂O₇ and B:Ca_{0.84}Ce_{1.16}Sn₂O₇.

Sample			Ca	Ce	Sn	O
A	Batch compositions	(wt%)	5.83	30.6	43.2	20.4 ^a
	Analytical compositions	(wt%)	6.20	30.3	43.1	20 ^b
	Batch compositions	(molar ratio)	0.80	1.20	2.00	7.0 ^a
	Analytical compositions	(molar ratio)	0.85	1.19	2.00	7.0 ^b
B	Batch compositions	(wt%)	6.17	29.8	43.5	20.5 ^a
	Analytical compositions	(wt%)	6.49	29.4	43.3	21 ^b
	Batch compositions	(molar ratio)	0.84	1.16	2.00	7.0 ^a
	Analytical compositions	(molar ratio)	0.89	1.15	2.00	7.1 ^b

^aIt was assumed that the oxygen molar content should be 3.5 times as large as that of tin

^bdetermined by LECO's oxygen analyzer

Table 2-4 Refined R-factors of Ca_{0.8}Ce_{1.2}Sn₂O₇ and Sr_{0.7}Ce_{1.3}Sn₂O₇

	RWP(%)	RP(%)	RE(%)	RI(%)	RF(%)
Ca _{0.8} Ce _{1.2} Sn ₂ O ₇	13.19	10.39	4.61	6.14	6.20
Sr _{0.7} Ce _{1.3} Sn ₂ O ₇	16.60	12.53	4.85	7.15	7.29

Note. R_{wp}: weighted pattern R-factor, R_p: pattern R-factor, R_E: expected R-factor
R_I: integrated intensity R-factor, R_F: structure R-factor

Table 2-2 Powder diffraction data for (Cd,Ce)₂Sn₂O₇ and (Ca,Ce)₂Hf₂O₇.

			(Cd,Ce) ₂ Sn ₂ O ₇ a=1.0449(6)nm	(Ca,Ce) ₂ Hf ₂ O ₇ a=1.0493(8)nm		
h	k	l	d(nm)	I/I ₀	d(nm)	I/I ₀
1	1	1	0.6033	0.0	0.6059	5.5
2	2	0	0.3694	0.2	0.3710	0.0
3	1	1	0.3151	0.0	0.3164	3.4
2	2	2	0.3017	100.0	0.3029	100.0
4	0	0	0.2612	32.6	0.2623	29.1
3	3	1	0.2397	1.2	0.2407	0.5
4	2	2	0.2133	0.3	0.2142	0.0
5	1	1	0.2.011	0.1	0.2.020	1.4
3	3	3	0.2.011		0.2.020	
4	4	0	0.1847	41.2	0.1855	36.5
5	3	1	0.1766	0.0	0.1774	0.0
4	4	2	0.1742	0.0	0.1745	0.0
6	2	0	0.1652	0.0	0.1659	0.0
5	3	3	0.1594	0.0	0.1600	0.0
6	2	2	0.1575	34.2	0.1582	26.1
4	4	4	0.1508	7.6	0.1515	5.9
5	5	1	0.1463	0.2	0.1469	0.5
7	1	1	0.1463		0.1469	
6	4	2	0.1396	0.0	0.1440	0.0
5	5	3	0.1360	0.0	0.1366	0.6
7	3	1	0.1360		0.1366	
8	0	0	0.1306	4.6	0.1312	3.9
7	3	3	0.1277	0.2	0.1282	0.0
6	4	4	0.1267	0.0	0.1273	0.5
8	2	2	0.1232	0.0	0.1237	0.0
6	6	0	0.1232		0.1237	
5	5	5	0.1207	0.0	0.1212	0.5
7	5	1	0.1207		0.1212	
6	6	2	0.1199	10.2	0.1204	7.3
8	4	0	0.1168	8.1	0.1173	5.2
7	5	3	0.1147	0.0	0.1152	0.0
9	1	1	0.1147		0.1152	
8	4	2	0.1140	0.0	0.1145	0.0
6	6	4	0.1114	0.0	0.1119	0.0
9	3	1	0.1095	0.0	0.1100	0.0
8	4	4	0.1067	7.2	0.1071	5.6
7	5	5	0.1050	0.0	0.1055	0.5
7	7	1	0.1050		0.1055	
9	3	3	0.1050		0.1055	
8	6	2	0.1025	0.0	0.1029	0.0
10	2	0	0.1025		0.1029	
7	7	3	0.1010	0.2	0.1014	0.0
9	5	1	0.1010		0.1014	
10	2	2	0.1006	7.2	0.1010	4.1
6	6	6	0.1006		0.1010	
9	5	3	0.0974	0.0	0.0979	0.3
8	6	4	0.0970	0.0	0.0974	0.0
10	4	2	0.0954	0.0	0.0958	0.0
11	1	1	0.0942	0.0	0.0946	0.0
7	7	5	0.0942		0.0946	
8	8	0	0.0924	2.4	0.0928	1.4
11	3	1	0.0913	0.0	0.0917	0.1
9	5	5	0.0913		0.0917	
9	7	1	0.0913		0.0917	
10	4	4	0.0910	1.1	0.0913	0.0
8	8	2	0.0910		0.0913	
10	6	0	0.0896	0.0	0.0900	0.0
8	6	6	0.0896		0.0900	
9	7	3	0.0886	0.0	0.0890	0.0
11	3	3	0.0886		0.0890	
10	6	2	0.0883	7.6	0.0887	3.8

Table 2-5 Powder diffraction data for $\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{1.3}\text{Sn}_2\text{O}_7$.

			$\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Sn}_2\text{O}_7$ $a=1.0486(1)\text{nm}$				$\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{1.3}\text{Sn}_2\text{O}_7$ $a=1.0580(5)\text{nm}$				
h	k	l	d(nm)	I _{obs}	I _{cal}	d(nm)	I _{obs}	I _{cal}	d(nm)	I _{obs}	I _{cal}
1	1	1	0.6054	1376	1778	0.6109	326	208			
2	2	0	0.3707	847	129	0.3741	12	73			
3	1	1	0.3162	3999	2877	0.3190	1146	656			
2	2	2	0.3027	100000	93305	0.3054	100000	90701			
4	0	0	0.2622	23266	27658	0.2645	25272	28343			
3	3	1	0.2406	0	89	0.2427	501	793			
4	2	2	0.2140	0	240	0.2160	0	279			
5	1	1	0.2018	46	49	0.2036	94	97			
3	3	3	0.2018	948	1008	0.2036	562	581			
4	4	0	0.1854	44489	44950	0.1870	43770	43492			
5	3	1	0.1772	687	547	0.1788	357	56			
4	4	2	0.1748	0	0	0.1763	0	0			
6	2	0	0.1658	473	44	0.1673	492	78			
5	3	3	0.1599	483	493	0.1614	147	152			
6	2	2	0.1581	36463	37864	0.1595	36711	38228			
4	4	4	0.1514	9025	8314	0.1527	9998	8759			
5	5	1	0.1468	578	540	0.1482	113	255			
7	1	1	0.1468	41	38	0.1482	3	7			
6	4	2	0.1401	0	2	0.1414	0	3			
7	3	1	0.1365	707	1000	0.1377	0	2			
5	5	3	0.1365	48	68	0.1377	0	422			
8	0	0	0.1311	5386	5864	0.1323	5286	5966			
7	3	3	0.1281	5	5	0.1293	10	123			
6	4	4	0.1272	0	0	0.1283	0	0			
8	2	2	0.1236	340	83	0.1247	253	141			
6	6	0	0.1236	122	30	0.1247	97	54			
5	5	5	0.1211	1	1	0.1222	22	20			
7	5	1	0.1211	274	266	0.1222	34	32			
6	6	2	0.1203	14476	14166	0.1214	15652	14741			
8	4	0	0.1172	31486	11068	0.1183	12080	11834			
7	5	3	0.1151	58	50	0.1161	12	7			
9	1	1	0.1151	167	143	0.1161	65	35			
8	4	2	0.1144	0	0	0.1154	0	0			
6	6	4	0.1118	0	17	0.1128	97	31			
9	3	1	0.1099	0	184	0.1109	64	33			
8	4	4	0.1070	10760	11097	0.1080	11530	11304			
7	5	5	0.1054	93	92	0.1063	38	24			
7	7	1	0.1054	5	5	0.1063	28	18			
9	3	3	0.1054	33	32	0.1063	4	3			
10	2	0	0.1028	44	31	0.1038	80	36			
8	6	2	0.1028	24	17	0.1038	110	49			
9	5	1	0.1014	49	49	0.1023	159	164			
7	7	3	0.1014	294	292	0.1023	7	7			
10	2	2	0.1009	8780	8782	0.1018	8995	9267			
6	6	6	0.1009	2927	2927	0.1018	2998	3089			
9	5	3	0.0978	0	191	0.0987	0	39			
8	6	4	0.0974	0	0	0.0982	0	0			
10	4	2	0.0957	0	25	0.0966	0	34			
11	1	1	0.0946	7	101	0.0954	0	11			
7	7	5	0.0946	10	158	0.0954	0	52			
8	8	0	0.0927	4329	4311	0.0935	4411	4388			
11	3	1	0.0916	60	58	0.0924	1	1			
9	5	5	0.0916	190	184	0.0924	99	94			
9	7	1	0.0916	118	115	0.0924	8	7			
10	4	4	0.0913	0	0	0.0921	0	0			
8	8	2	0.0913	0	0	0.0921	0	0			
10	6	0	0.0899	123	52	0.0907	155	104			
8	6	6	0.0899	0	0	0.0907	0	0			
9	7	3	0.0889	334	310	0.0987	127	123			
11	3	3	0.0889	230	213	0.0897	94	91			
10	6	2	0.0886	17966	16631	0.0894	18148	17502			
8	8	4	0.0874	9039	8224	0.0882	10049	9123			

第3章 鉛を含むパイロクロア型複酸化物の生成条件

3-1 緒言

前章では球対称の電子配置を持つ陽イオンがAサイトを占有する $(A^{2+}A^{4+})_2B^{4+}_2O_7$ 型の複酸化物の生成条件を結晶学的な観点から考察し明らかにしたが、本章では非球対称の電子配置を持つ Pb^{2+} イオンがAサイトを占有するパイロクロア型複酸化物について生成条件を明らかにすることを目的とする。ここで、球対称の陽イオンがAサイトを占有するパイロクロア型複酸化物はすべて立方晶（空間群Fd3m）に属するのに対し、 Pb^{2+} イオンがAサイトを占有するパイロクロア型複酸化物の場合には、その属する晶系は必ずしも立方晶に限らず、菱面体晶や斜方晶の対称性を持つものも存在する。そこで本章ではまず鉛を含む立方晶のパイロクロア型複酸化物に対して生成条件を提案した後、その生成条件を立方晶以外の対称性を持つ複酸化物に対して一般化することを行った。なお、立方晶のパイロクロア型複酸化物の生成条件は育成したPb-Mg-Nb-O系のパイロクロア型複酸化物の単結晶を用いた構造解析結果と、鉛を含む他の系におけるパイロクロア型複酸化物について報告されている構造解析結果に基づいて提案した。

3-2 実験方法

3-2-1 Pb-Mg-Nb-O系のパイロクロア型複酸化物単結晶の育成

出発原料にはPbO（和光純薬工業製、純度99%）、MgO（和光純薬工業製、純度99.9%）、Nb₂O₅（三井金属工業製、純度99.9%）を用いた。秤量前にMgOは600°Cで4時間仮焼し、炭酸根や水酸化物を分解させた。パイロクロア型複酸化物の仕込み組成としてはAdrianovaら[1]の値（Shroutら[2]の値）を採用し、PbOをフラックスとして選択した。パイロクロア型複酸化物とフラックスの混合割合は重量比で55：45となるように選択した。すなわち、全体の組成比が4.203PbO・0.290MgO・0.855Nb₂O₅となるように混合した。原料を精秤した後ZrO₂のボールを用いて18時間エタノール中で混合した。混合したスラリーはロータリーエバポレータで乾燥させた後、600°Cで1時間加熱して残留する有機物を除去した。これは有機物が残留しているとこれが結晶育成時に白金ルツボを痛めるためである。仮焼後試料粉末をペレットに成形し、体積6mlの白金ルツボ（徳力本店製、特注品）に充填した。なお、この白金ルツボは肉厚が250μmあるが、JIS規格品の白金ルツボをしようした場合には肉厚が薄いため、結晶育成時にルツボに小さな穴が開き融液が漏れて育成ができなかった。試料をルツボに充填後、白金箔をルツボの縁に圧着してふたとしたが、その中央部には小さなピンホールを開けた。ピンホールを開ける方法は鉛系の

複酸化物の単結晶育成に対してYeら [3]によって考案されたが、これはルツボの内部の圧力を大気圧と等しくするためである。ふたをした白金ルツボは、耐火煉瓦製の容器に入れてSiC発熱体のマッフル炉に設置したが、容器に入れたのは結晶育成中に融液が中から流出した際に電気炉内直接損傷させないためである。結晶育成時の温度は白金ルツボにPt-PtPr13%の熱電対を接触させて測定した。

結晶育成は100°C/hの速度で1275°Cまで昇温し、この温度で5時間保持した後、900°Cまで2°C/hの速度で徐冷して行ったがその後は炉の電源を落とし、試料は炉中で自然放冷させた。冷却後結晶はルツボから取り出したが、結晶には残留フラックスは全く付着していなかった。このため育成した結晶は以下の実験にそのまま用いた。

3-2-2 元素分析

元素分析は、陽イオンについてはICP発光分析装置（セイコー電子工業製、SPS-1500VR）で、酸素の分析はLECO社の酸素分析計（LECO社製、TC-436）で行った。ICP発光分析のための溶液は以下の手順で調製した。単結晶試料粉末14mgをテフロン製の試料分解容器にとり、フッ酸：硝酸=1：4の混酸10mlを加えて密封した後100°C (0.1MPa)で4時間加熱する。冷却後、硝酸ならびに塩酸を加えてよく攪はんした後100mlのポリエチレンのメスフラスコを用いて定容とした。元素分析の結果をTable 3-1に示す。組成式中の酸素量の決定には分子量の値が必要であるが、これを求めるためにピクノメータで試料の真密度を測定した。

3-2-3 結晶構造解析

Figure 3-1に育成した単結晶の写真を示す。結晶は八面体の形状をしており、色は青みがかった黄色でほぼ透明であったが、この特徴はAdrianovaら [1]の報告と一致していた。Figure 3-2におよびFigure 3-3にそれぞれ育成した単結晶のラウエ写真およびプリセッション写真を示す。これらの写真から結晶は双晶構造をしていないことがわかる。また、Figure 3-3に示したようにプリセッション写真にはFd3mの空間群で指数付けのできないピークは見られなかった。格子定数は結晶の粉末にSiを内部標準として混合し、粉末X線回折計（フィリップス社製、PW1700, CuK α , 40kV, 30mA, グラファイトモノクロメータ付）で測定し、プログラムRLC-3 [4]で最小自乗計算して求めたが、得られた値は1.06029(2)nmであり、Shroutら [2]によって報告された値（1.05988nm）と比べると若干大きい値であった。育成した単結晶の粉末X線回折データをTable 3-2に示す。

単結晶は吸収による強度補正のため、球状結晶成形装置を用いて直径0.10mmの真球状に成形した。回折強度データは $2\theta = 135^\circ$ までの範囲について2台の四軸型単結晶X線回折計（フィリップス社製, PW1100（管球式）および理学社製, RAD4（回転対陰極式））によりグラフィート板で単色化した $\text{MoK}\alpha$ を用いて測定した。走査は $\sigma |F_o|/|F_o| < 0.010$ になるまで5回繰り返して行った。また、走査範囲は 1.8° とし、 $|F_o| > 3\sigma |F_o|$

（ $\sigma |F_o|$ ：計測の統計的な変動による観測された構造因子の標準偏差）を満たす213本の独立なピークが得られた。強度データはLorentz, 偏光および吸収補正を行った。消衰補正は精密化の過程で行った。構造解析は完全マトリックス最小自乗プログラムLINUS [5]を用いて行った。 Pb^{2+} , Mg^{2+} および Nb^{5+} の原子散乱因子はInternational Table for X-ray Crystallography (1974)を引用した。また、 O^{2-} の原子散乱因子はTokonami [6]の値を引用した。結晶学的なデータをTable 3-3に示す。

精密化の結果、この結晶は欠陥パイロクロア型の構造をとっており、原子位置は空間群Fd3m(No.227)においてPb:16d, MgおよびNb:16c, ならびにO:48fおよび8bサイトを占めていることがわかった。金属原子ならびに48fサイトの酸素に異方性温度因子を適用し、最終R因子は $R=3.08\%$, $R_w=2.83\%$ を得た。

ここで、Rおよび R_w 因子は

$$R = \frac{\sum (||F_o| - |F_c||)}{\sum |F_o|}, \quad R_w = \left[\frac{\sum w (||F_o| - |F_c||)^2}{\sum w |F_o|^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \text{where } w = 1$$

で表される。精密化された最終パラメータをTable 3-4に、原子間距離をTable 3-5に示す。

3-2-4 Pb-Mg-Nb-O系のパイロクロア型複酸化物焼結体試料の合成

本章ではまた、単結晶を用いて提案した鉛を含むパイロクロア型複酸化物の生成条件を確認するため、焼結体試料の合成も行った。出発原料には3-2-1と同じものを用いた。所定の割合で秤量した原料の混合はエタノールを溶媒として ZrO_2 のボールを用いて22時間行った。混合後の試料はロータリーエバポレータで乾燥させた後、ふたをしたアルミナ製のルツボへ入れて 880°C で8時間仮焼した。粉碎した仮焼粉はペレットに成形した後100MPaの圧力でCIP成形し、アルミナ製のルツボ中で同組成の粉末中に埋め込んでふたをし、 1160°C で8時間焼成した。

3-3 結果と考察

3-3-1 空間群ならびにsite-preference

鉛を含む立方晶のパイロクロア型複酸化物の空間群は、これまでいくつか可能性があることが議論されている。例えばBeyerleinら [7]は $Pb_{1.5}Ru_2O_{6.5}$ および $PbTiNb_2O_{6.5}$ の結晶構造を粉末中性子回折と粉末X線回折図形を用いたRietveld法で解析したが、そのとき弱い(420)および(640)反射が $Pb_{1.5}Ru_2O_{6.5}$ に、(420)および(110)反射が $PbTiNb_2O_{6.5}$ に現れたことを報告している。これらの反射はFd3mの空間群では現れないことから彼らはこれらの化合物の空間群はそれぞれF43mおよびP4m2であると結論している。彼らはこの対称性の低下は酸素のvacancyとAサイトイオン(PbとTi)の秩序化のために生じると説明している。本研究でもこれら2つの空間群を仮定したモデルを用いて精密化を試みたが、Fd3mを仮定した場合に比べてR因子は著しく低下することがわかった。これと同様の現象はBeechら [8]も報告している。彼らは $Pb_{1.5}M_2O_{6.5}$ (M=Nb, Ta)の中性子線回折図形を用いてF43mおよびP4m2の空間群のモデルで解析を試みたが、Fd3mの場合に比べて悪い結果しか得られなかったと報告している。これらの結果から、育成した単結晶はAサイトおよびOサイトに欠陥を持つ欠損型のパイロクロア型複酸化物であるが、いずれのサイトにおいても秩序化はしていないと考えられる。

Table 3-4に示したように本研究で精密化された48fサイトの酸素のXパラメータは $X=0.3175(5)$ であったが、この値は同一の構造を持つ $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ の $X=0.3134$ [8]と近い値であることがわかる。Faucherら [9]によるとXパラメータは $0.3125 (5/16) \leq X \leq 0.375 (3/8)$ の間の値を取り、 $X=0.3125$ の場合にはBサイトの周りの配位多面体が正八面体となり $X=0.375$ の場合にはAサイトの周りの配位多面体が立方体となる。したがって、この化合物の場合にはBサイトイオンの周りの配位多面体は正八面体にかなり近いことがわかる。

Table 3-6に構造解析および元素分析から決められたパイロクロア型複酸化物の組成式を報告値と併せて示す。このTableから精密化されたMg/Nb比は元素分析から得られた比の値とよく一致し、報告値よりも若干低いことがわかる。また、Table 3-3に示したように構造解析の結果から得られた理論密度は 7.34g/cm^3 で、この値はピクノメータで測定した真密度の 7.32g/cm^3 とよく一致したことから、構造解析から得られた組成式の信頼性は高いと考えられる。

これまで多くの研究者によってパイロクロア型複酸化物におけるsite-preference, すなわち、各陽イオンが8配位位置と6配位位置のどちらを選択するかについては議論されてきた。松尾[10]はPb-Zn-Nb-O系のパイロクロア型複酸化物について、組成式は

($\text{Pb}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_7$)であり、ZnはAサイトを占有していると結論している。井本ら [11]はこの後、Pb-Mg-Nb-O系のパイロクロア型複酸化物の場合にもMgはAサイトを占有し、組成式は($\text{Pb}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_7$)であると報告している。本研究でもMgがAサイトを占有する可能性を調べるため組成式を($\text{Pb}_t\text{Mg}_{1-t}\text{Nb}_2\text{O}_7$)と仮定し、 t の値を変化させて構造の精密化を行ったが、 t の値は1となった。すなわちMgはAサイトを占有していないことがわかった。

3-3-2 酸素量

Table 3-7にAサイトに鉛を含む立方晶のパイロクロア型複酸化物の報告されている組成式を整理する。この表から、式中の酸素量はAサイトのPbの席占有率やBサイトのイオンの組み合わせに関係なく6.5であることがわかる。Jangら [17]は $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN)とPbO粉末の混合物を熱処理するとPZNは熱分解してパイロクロア型複酸化物が生成するが、このとき生成したパイロクロア型複酸化物の組成をEPMAで分析したところ組成はPb:Zn:Nb=1.83:0.26:1.68であったと報告している。この組成を式で表現すると $\text{Pb}_{1.89}\text{Zn}_{0.27}\text{Nb}_{1.73}\text{O}_{6.49}$ であり、酸素量が6.5であるということを支持している。

$\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ の結晶構造はまた立体化学的な点からも検討した。Figure 3-4に [111]方向から見たパイロクロア型構造の一部を示したが、この構造では頂点共有の6個の BO_6 八面体がリングを構成しており、中心にはA(16d)サイトイオンが配位している。また、このAサイトイオンには紙面に垂直に2個の $\text{O}'(8b)$ イオンが配位している。したがってこの構造は BO_6 八面体が骨格を構成していて、その間隙を $\text{A}_2\text{O}'$ のチェーンがジグザグに埋めていると解釈されている。Cascalesら [18]は孤立電子対を持っている Pb^{2+} イオンを含んでいるいくつかの化合物に対して Pb^{2+} の周りの配位多面体の形状は孤立電子対のを持たない化合物の周りの配位多面体の形状とはかなり異なっていることを指摘し、

$\text{Pb}_2(\text{M}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})\text{O}_{6.5}$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Rh}$)の場合、 Pb^{2+} の周りの配位多面体の8つの頂点の位置のうち、6個は $\text{O}(48f)$ が、1個は $\text{O}'(8b)$ が占めており、残りの1つの頂点はvacancyとなっているが、孤立電子対はこの方向に間隙を埋めるように伸びていて Pb^{2+} は七配位であると考察している(Figure 3-5)。本研究で構造解析を行った

$\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ の場合、Table 3-5に示したようにPb-OおよびPb-O'距離の加重平均は $0.2594(0)\text{nm}$ となり、 Pb^{2+} の七配位のイオン半径と O^{2-} のイオン半径 [19]の合計の 0.261nm とよく一致する。これらのことはこの化合物についても Pb^{2+} は七配位をとっており、酸素量は6.5であるという精密化の結果を支持するものであると考えられる。なお、

Beechら [8]はPb-M-O系 (M=Nb, Ta)の立方晶のパイロクロア型複酸化物に関してA(Pb)サイトの周りの配位多面体の形状に関する結晶構造的な考察を行い、この系の化合物はPbおよびOの組成が $Pb_{1+x}M_2O_{6+x}$ ($0.33 \leq X \leq 0.6$)の範囲で変化する不定比化合物であると考へた。しかしながら本研究で解析を行った $Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}$ の場合、結晶は過剰なPbOのフラックス中で育成したにも関わらず酸素量が6.5であった。このことから6.5という酸素量は鉛を含む立方晶のパイロクロア型複酸化物の系においては本質的に安定であることを示唆する。これまでPb-Mg-Nb-O系のパイロクロア型複酸化物の組成式については $Pb_2Mg_{0.32}Nb_{1.87}O_7$ ($Pb_{1.83}Mg_{0.29}Nb_{1.71}O_{6.39}$) [1,2], $Pb_{2.25}Mg_{0.27}Nb_{1.79}O_7$ [20]および $Pb_2Mg_{0.25}Nb_{1.75}O_{6.625}$ [21]など多くの値が報告されているが、本章で得られた結果はこの系のパイロクロア型複酸化物についてもTable 3-7に示したような鉛を含む他のパイロクロア型複酸化物と同様に6.5という酸素量を持った化合物として分類されると考えられる。

3-4 鉛を含む立方晶のパイロクロア型複酸化物の生成条件の提案

前節の考察を受けて、鉛を含む立方晶のパイロクロア型複酸化物の生成条件として” Pb^{2+} イオンの持つ孤立電子対を安定に収容するためにAサイトに配位している2個のO²⁻(8b)イオンのうち1個が系統的に欠損するために式中の酸素量は6.5となる。また、これに伴い、Aサイトを占有する陽イオンの占有率は化合物の電気的中性条件を満足するように決定される”ことが提案できると考えられる。この生成条件が正しいとすると、Pb-Mg-Nb-O系における2種類の立方晶のパイロクロア型複酸化物である $Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}$ と $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ の間で $Pb_{(3+3X)/2}Mg_XNb_{(2-X)}O_{6.5}$ ($0 \leq X \leq 0.24$)の組成を持つ一連のパイロクロア型複酸化物が存在することが推定される。

3-5 Pb-Mg-Nb-O系における立方晶のパイロクロア型複酸化物の組成範囲

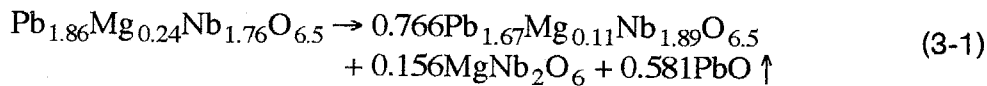
本節では固相法により $Pb_{(3+3X)/2}Mg_XNb_{(2-X)}O_{6.5}$ の組成を持つ一連のパイロクロア型複酸化物の合成を試みた。なお、Xの値は $0 \leq X \leq 0.5$ の範囲で変化させた。Figure 3-6にパイロクロア型複酸化物の格子定数とバッチ組成の関係を示す。この図には文献で報告されているパイロクロア型複酸化物の格子定数ならびに本研究で育成した単結晶の格子定数もプロットした。Figure 3-6にはまた、構成相の組成による変化も示したが、パイロクロア型複酸化物の回折ピークはすべて立方晶で指数付けできた。なお、 $X=0.3$ および $X=0.333$ の2試料については1160°Cで8時間さらに焼成したが、構成相ならびに格子定数は全く変化しなかった。格子定数は $X=0$ と0.24の間で直線的に変化することがわかったが、この結果は

パイロクロア型複酸化物の組成範囲は上述の $Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}$ と $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ の間に限られることを表す。ここで、Aサイトの席占有率が1となる組成は計算上 $X=0.333$ となるが、実際にはこの組成を持つパイロクロア型複酸化物は生成しなかった。この理由として、BサイトにおけるMgの割合が $X=0.24$ より高くなると電荷のバランス等の関係からパイロクロア型よりもペロブスカイト型複酸化物の方が安定相となるためと考えられる。

Table 3-8に単相のパイロクロア型複酸化物が得られた試料のバッチ組成と分析した組成を示したが、これからMg/Nb比および酸素量はよく一致していることがわかる。しかしながら、Pbの分析値はバッチ組成よりも若干低い値で得られた。この結果が焼成時におけるPbOの揮散による可能性があるため、混合粉についても同様の方法で元素分析を試みたところ、Pbの分析値は焼成した試料と同じ値が得られた。したがって、焼成時におけるPbOの揮散は見られず、低い値の原因は分析上の問題であると考えられる。分析の誤差の原因の特定は難しいが、例えばPbの一部は $PbCl_2$ と PbF_2 の微量な沈殿を作っていた可能性があげられる。なお、これと同様の現象はTanakaら [22]も報告している。Figure 3-7は単相のパイロクロア型複酸化物についてピクノメータで測定した真密度と格子定数から算出した理論密度の組成依存性を示すが、これから真密度は誤差の範囲内で理論密度とよく一致していることがわかる。

これまで述べてきたようにPb-Mg-Nb-O系のパイロクロア型複酸化物は $X=0\sim 0.24$ の範囲をとりうる。このことから、PMNの合成時および熱分解時に生成するパイロクロア型複酸化物の組成も変化している可能性がある。このことを調べるために $X=0.24$ ($Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}$)の組成を持つパイロクロア型複酸化物の焼結体ペレットを合成した。得られたペレットの嵩密度は98.7%であった。このペレットの表面を鏡面に研磨した後、研磨面を上向きにしてマッフル炉へ入れ、自由にPbOが揮散する雰囲気中で $1000^{\circ}C$ 、12時間アニールした。アニール後、まずペレットの表面の格子定数を測定し、次に表面を若干研磨した後新しい表面の格子定数を測定した。この研磨を繰り返して格子定数の深さ方向依存性を調べFigure 3-8にプロットした。なお、格子定数はペレット表面で測定した場合と粉末にして測定した場合でそれぞれ $1.0596nm$ および $1.0595nm$ であり、誤差は $0.0001nm$ 程度であることがわかった。Figure 3-8より熱処理したペレットの試料の格子定数は表面で $1.0581nm$ であったが、この値は表面からの距離が増加すると大きくなり、距離が $40\mu m$ 以上では $1.0595nm$ の値で一定となったが、この値は熱処理前の試料の格子定数と一致する。ここで、上述のようにアニール後のペレットの表面の格子定数は $1.0581nm$ であったが、Figure 3-6よりこの組成は $X=0.11$ ($Pb_{1.67}Mg_{0.11}Nb_{1.89}O_{6.5}$)に対応す

る。また、アニール後のペレットの表面ではパイロクロア型複酸化物以外に MgNb_2O_6 のピークも検出されたことから、表面における熱分解は以下の反応式に従って進行したものと考えられる。



このことから、PMNの合成時および熱分解時に生成するパイロクロア型複酸化物の組成は一定の値ではなく、ある程度変化しうることが明らかになった。

以上より、鉛を含む立方晶のパイロクロア型複酸化物に対して提案した

” Pb^{2+} イオンの持つ孤立電子対を安定に収容するためにAサイトに配位している2個のO^(8b)イオンのうち1個が系統的に欠損するために式中の酸素量は6.5となる。また、これに伴い、Aサイトを占有する陽イオンの占有率は化合物の電気的中性条件を満足するように決定される” という生成条件は満たされていると考えられる。

3-6 鉛を含むパイロクロア型複酸化物の生成条件の一般化

Pb-Nb-O系には種々の結晶構造を持つパイロクロア型複酸化物が報告されている。Roth [23]が報告した状態図(Figure 3-9)によると立方晶のパイロクロア型複酸化物である $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ 以外に $\text{PbNb}_4\text{O}_{11}$, PbNb_2O_6 , $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_{7.5}$ および $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ の組成を持つ化合物が存在する。このうち $\text{PbNb}_4\text{O}_{11}$ および PbNb_2O_6 はパイロクロア型複酸化物ではないが $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ および $\text{Pb}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_{7.5}$ は菱面体晶の、 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ は正方晶のパイロクロア型複酸化物であると報告されている。Rothはこれらの化合物の晶系と格子定数を報告した。その後Sackら [24]は $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と $\text{Pb}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_{7.5}$ の間に $\text{Pb}_{2.25}\text{Nb}_2\text{O}_{7.25}$ の組成を持つ菱面体晶のパイロクロア型複酸化物を報告しており、Vandenborreら [25]は粉末X線解析図形を用いて正方晶の $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ の結晶構造解析を試みている。

Wulfら [26-29]はこれらPb-Nb-O系の種々の複酸化物の単結晶を育成し、その結晶構造を解析することによりそれまで $\text{Pb}_{2.25}\text{Nb}_2\text{O}_{7.25}$, $\text{Pb}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_{7.5}$ および $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ と表現されてきた複酸化物の厳密な組成はそれぞれ $\text{Pb}_{2.31}\text{Nb}_2\text{O}_{7.31}$, $\text{Pb}_{2.44}\text{Nb}_2\text{O}_{7.44}$ および $\text{Pb}_{2.8}\text{Nb}_2\text{O}_{7.8}$ であることを明らかにした。また、Scott [30]はWulfらと独立に $\text{Pb}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_{7.5}$ および $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ と表現されてきた複酸化物の厳密な組成はそれぞれ $\text{Pb}_{2.22}\text{Nb}_{1.8}\text{O}_{6.7}$ ($\text{Pb}_{2.44}\text{Nb}_2\text{O}_{7.44}$)および $\text{Pb}_{14}\text{Nb}_{10}\text{O}_{39}$ ($\text{Pb}_{2.8}\text{Nb}_2\text{O}_{7.8}$) (斜方晶)であることを報告している。Wulfらによって報告された一連のPb-Nb-O系のパイロクロア型複酸化物の結晶学的な

データをTable 3-9に、また配位多面体のつながり方をFigure 3-10および3-11に示した。この系で特に興味深い点はFigure 3-10に示したように、これら一連の複酸化物は $Pb_{2.8}Nb_2O_{7.8}$ を除くとすべてA, a, B, b, C, cという記号で表される6種類の層の積み重ねで表現されることである。具体的には $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ はAaBbCc、 $Pb_2Nb_2O_7$ はAaBbaBbCc、 $Pb_{2.31}Nb_2O_{7.31}$ はAaBbCcbCcAaBbaBbCcAac、 $Pb_{2.44}Nb_2O_{7.44}$ はAacAaBbaBbCcbCcAacAaBbaBbCcbCcと表現される。すなわち、これらの複酸化物はすべて6個の BO_6 八面体が構成しているリングと”リングのかけら”の積み重ねで構成されているが、 Pb^{2+} イオンはリングおよび”リングのかけら”の中央に配位している。このことから、リングがスタッキングフォールトを作ることなく Pb^{2+} イオンが配位できる組成は $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ であり、Nb量に対してPb量がこれ以上存在する組成の場合、相対的なリングの中心位置が増加するようにスタッキングフォールトが生じて Pb^{2+} イオンはこのかけらの位置に配位するようになると解釈できる。すなわち、 $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ よりもNbに対するPb割合が高い複酸化物である $Pb_2Nb_2O_7$ 、 $Pb_{2.31}Nb_2O_{7.31}$ および $Pb_{2.44}Nb_2O_{7.44}$ の場合には各陽イオンは元素の種類によって立方晶のように単純にAサイトとBサイトに分けることはできないが、6個の BO_6 八面体が構成しているリングについて注目すると Pb^{2+} の配位環境は立方晶の場合と同一であると考えられる。また、Figure 3-11に示したように $Pb_{2.8}Nb_2O_{7.8}$ の配位多面体のつながり方はスタッキングフォールトを持たない構造をしているが、これはPb量が多すぎるためにスタッキングフォールトを増やすよりも、層間に配位する Pb^{2+} が再配置して新しい構造となっている解釈できる。この構造では Pb^{2+} イオンの一部は6配位しており、配位数で陽イオンを分類して組成式を表記すると $Pb_{2.8}Nb_2O_{7.8}$ は $Pb_{24}(Nb_{20}Pb_4)O_{78}$ と表現できる。すなわち、この化合物の Pb_{24} はちょうど立方晶のパイロクロア型構造のAサイトに相当し、 $(Nb_{20}Pb_4)$ はBサイトに相当する。この式はさらに $Pb_2(Nb_{1.67}Pb_{0.33})O_{6.5}$ と表現でき、組成式上は立方晶の複酸化物である $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ と同一である。Figure 3-11示した $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ と $Pb_{2.8}Nb_2O_{7.8}$ の BO_6 八面体のつながり方を比較すると、実際に両構造はよく似ており、 $Pb_{2.8}Nb_2O_{7.8}$ の BO_6 ではリングの垂直な位置に存在する2個の酸素イオンのうち一方は欠損していることがわかる。

以上のことから立方晶以外の晶系でも Pb^{2+} イオンは構造の骨格を構成している6個の BO_6 八面体のリングまたはリングの”かけら”に立方晶の場合と同様な様式で配位することによって孤立電子対の立体障害効果を減少していると考えられた。すなわち、立方晶以外の系については立方晶に対して提案した生成条件は組成式全体には見かけ上成立しない

が、 Pb^{2+} イオンの配位環境に注目するとそれが配位している各リングおよびリングのかげらの箇所については成立していると解釈した。

3-7 まとめ

本章では非球対称の電子配置を持つ Pb^{2+} イオンがAサイトを占有するパイロクロア型複酸化物の生成条件を立方晶の場合と、立方晶以外の晶系の2つの場合について検討し、提案した。本章で得られた知見を以下に整理する。

①立方晶の場合の生成条件の提案はPb-Mg-Nb-O系のパイロクロア型複酸化物の単結晶の構造解析結果を中心に行ったが、その結果、この物質は空間群Fd3m、格子定数は $a=1.06029(2)\text{nm}$ であり、A(16d)サイトおよびO'(8b)サイトに欠陥を持つが、いずれのサイトにおいても欠陥の秩序化は見られないこと。MgはAサイトではなくBサイトを占有しており、O'(8b)サイトの席占有率は0.5であることから組成は $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ と表されるあることが明らかになった。なお、この組成は元素分析結果および密度測定からも支持されている。

② $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ で明らかにされた組成式中の6.5という酸素量は鉛を含む種々の立方晶のパイロクロア型複酸化物の場合と一致する。これは Pb^{2+} の持つ孤立電子対が酸素欠損の方向に収容されるため立体障害効果が抑制されるために安定であると考えられる。そこで、鉛を含む立方晶のパイロクロア型複酸化物の生成条件を

” Pb^{2+} イオンの持つ孤立電子対を安定に収容するためにAサイトに配位している2個のO'(8b)イオンのうち1個が系統的に欠損するために式中の酸素量は6.5となる。また、これに伴い、Aサイトを占有する陽イオンの占有率は化合物の電気的中性条件を満足するように決定される” と提案した。

③提案した生成条件の妥当性を検討するため、 $\text{Pb}_{(3+3x)/2}\text{Mg}_x\text{Nb}_{(2-x)}\text{O}_{6.5}$ の組成を持つ一連のパイロクロア型複酸化物が6.5という酸素量を維持しながら連続的に存在するかどうか調べた。その結果、実際に $0 \leq x \leq 0.24$ の範囲で立方晶のパイロクロア型複酸化物が生成することが明らかになったが、この範囲はPb-Mg-Nb-O系における立方晶の2種類の複酸化物の組成と一致する。これらのことから提案した生成条件は鉛を含む立方晶のパイロクロア型複酸化物に対しては有効であることがわかった。

④鉛を含む立方晶以外のパイロクロア型複酸化物に対して報告されている構造解析結果に基づき②で提案した条件の一般化を試みた。その結果、立方晶以外の晶系でも Pb^{2+} イオ

ンは構造の骨格を構成している6個の BO_6 八面体のリングまたはリングの”かけら”に立方晶の場合と同様な様式で配位することによって孤立電子対の立体障害効果を減少していると考えられた。すなわち、立方晶以外の系については立方晶に対して提案した生成条件は組成式全体には見かけ上成立しないが、 Pb^{2+} イオンの配位環境に注目するとそれが配立している各リングおよびリングのかけらの箇所については成立していると解釈した。例えば斜方晶の $\text{Pb}_{2.8}\text{Nb}_2\text{O}_{7.8}$ は結晶構造的には $\text{Pb}_2(\text{Nb}_{1.67}\text{Pb}_{0.33})\text{O}_{6.5}$ と表現するのが正しいことから明らかのように、Aサイトを占有する Pb^{2+} イオンの配位環境は立方晶のパイロクロア型複酸化物の場合と同様である。

第3章参考文献

- [1] I. I. Adrianova, A. A. Berezhnoi, E. V. Nefedova, V. A. Pismennyi, Yu. V. Popov and K. P. Skorniyakova, *Opt. Spectrosc.*, 36 547 (1974)
- [2] T. R. ShROUT and S. L. Swartz, *Mat. Res. Bull.*, 18 663 (1983)
- [3] Z. G. Ye, P. Tissot and H. Schmid, *Mat. Res. Bull.*, 25 739 (1990)
- [4] T. Sakurai, *Universal Program System for Crystallographic Computation*. Crystallographic Society of Japan (1967)
- [5] P. Coppens and W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, A26 71 (1970)
- [6] M. Tokonami, *Acta Cryst.*, 19 486 (1965)
- [7] R. A. Beyerlein, H. S. Horowitz, J. M. Longo and M. E. Leonowicz, *J. Solid State Chem.*, 51 253 (1984)
- [8] F. Beech W. M. Jordan, C. R. A. Catlow, A. Santoro and B. C. H. Steele, *J. Solid State Chem.*, 77 322 (1988)
- [9] M. Faucher and P. Caro, *J. Solid State Chem.*, 12 1 (1975)
- [10] Y. Matsuo, *Yogyo-Kyoukai-Shi*, 78 14 (1970) (*J. Ceram. Soc. Jpn.*)
- [11] F. Imoto and H. Iida, *ibid.*, 80 25 (1972)
- [12] C. H. Lu, K. Shinozaki, M. Kato and N. Mizutani, *J. Mater. Sci.*, 26 1014 (1991)
- [13] C. Cascales and I. Rasines, *Z. anorg. allg. Chem.*, 529 229 (1985)
- [14] C. Cascales and I. Rasines, *Mat. Res. Bull.*, 20 1359 (1985)
- [15] H. S. Horowitz, J. M. Longo and J. T. Lewandowski, *Mat. Res. Bull.*, 16 489 (1981)
- [16] J. A. Alenso, C. Cascales and I. Rasines, *Z. anorg. allg. Chem.*, 537 213 (1986)
- [17] H. M. Jang, S. H. Oh and J. H. Moon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 82 (1992)
- [18] C. Cascales and I. Rasines, *Mat. Res. Bull.*, 20 1359 (1985)
- [19] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32 751 (1976)
- [20] E. Goo, T. Yamamoto and K. Okazaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 C188, (1986)
- [21] J. Chen and M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 68 (1990)
- [22] S. Tanaka, Y. Matsushita and K. Maeda, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 99 158 (1991)
- [23] R. S. Roth, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 62 27 (1959)
- [24] V. S. K. Sack and W. Rudorff, *Z. Anorg. Allge. Chem.*, 344 23 (1966)
- [25] M. T. Vandenborre, M. Chubb, R. Mahe and H. Brusset, *C. R. Acad. Sc. Paris Ser. C*, 284 179 (1977)

- [26] H. B. Wulf and W. Hoffmann, *Naturwissenschaften*, 67 141 (1980)
- [27] H. B. Wulf and W. Hoffmann, *Z. Krist.*, 156 13 (1981)
- [28] H. B. Wulf and W. Hoffmann, *Z. Krist.*, 158 101 (1982)
- [29] H. B. Wulf and W. Hoffmann, *Z. Krist.*, 164 129 (1982)
- [30] H. G. Scott, *J. Solid State Chem.*, 43 131 (1982)

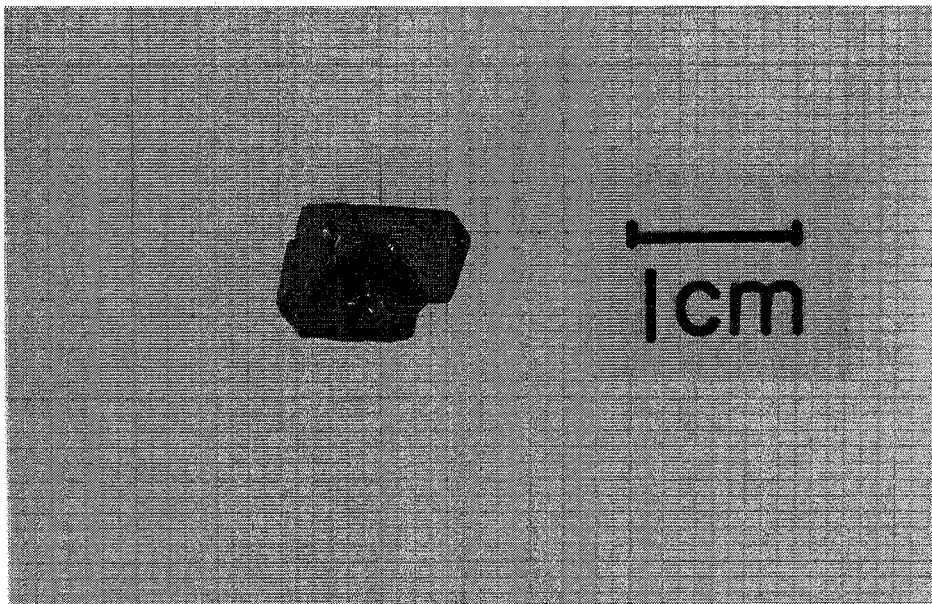


Figure 3-1 Single crystal of pyrochlore type compound in Pb-Mg-Nb-O system.

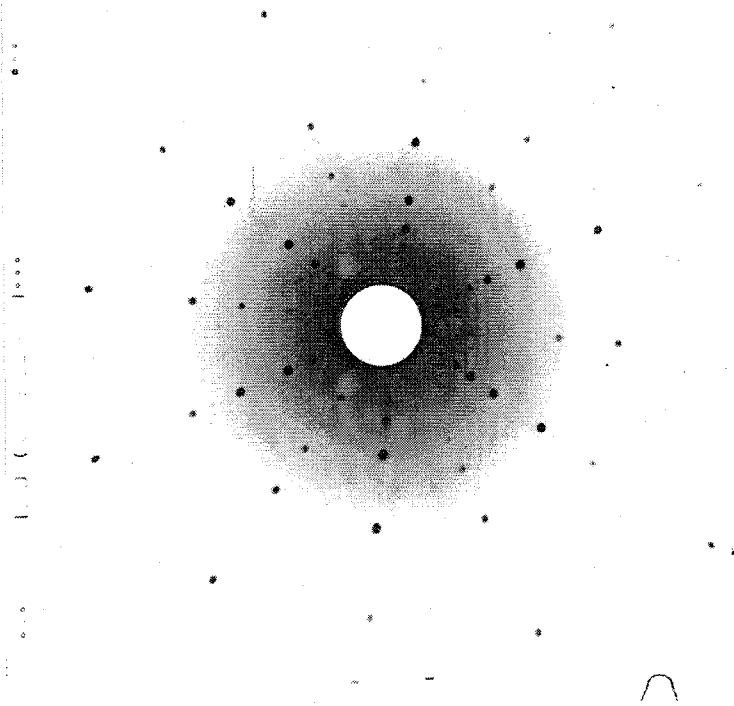


Figure 3-2 Laue photograph of $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$.

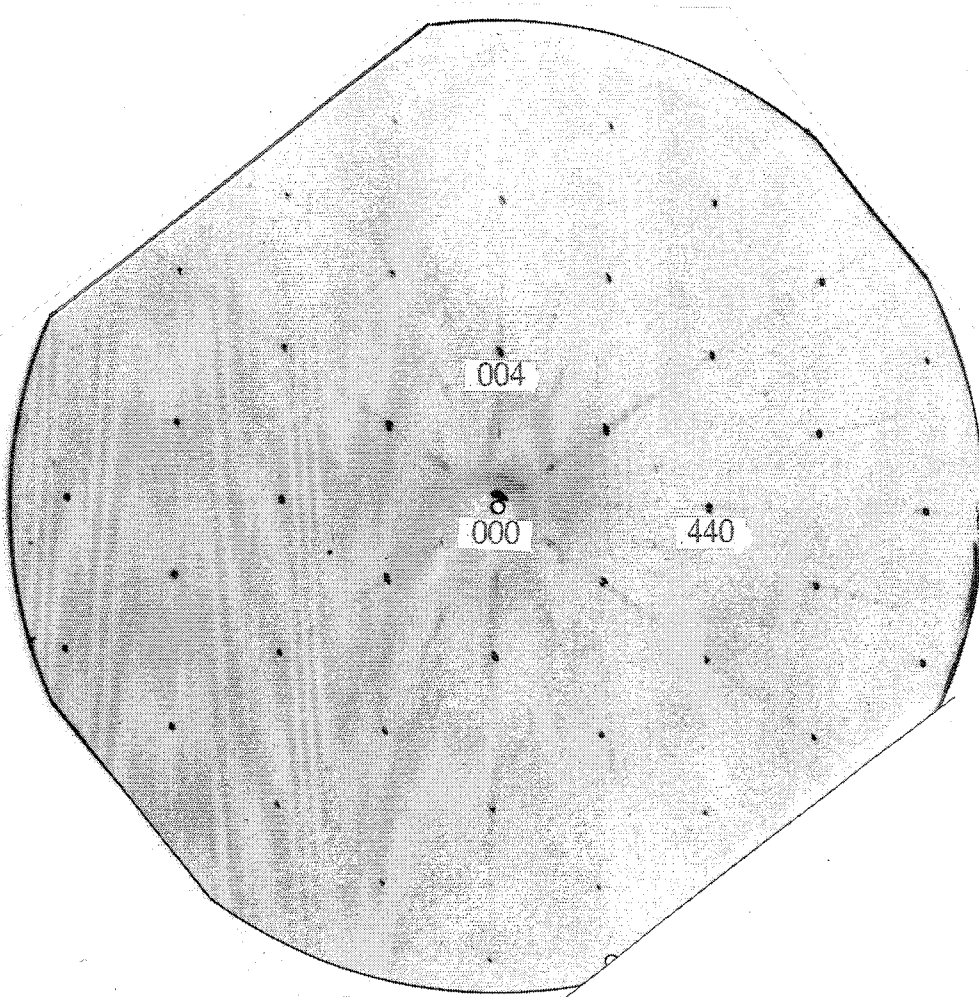


Figure 3-3 Precession photograph of $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$.

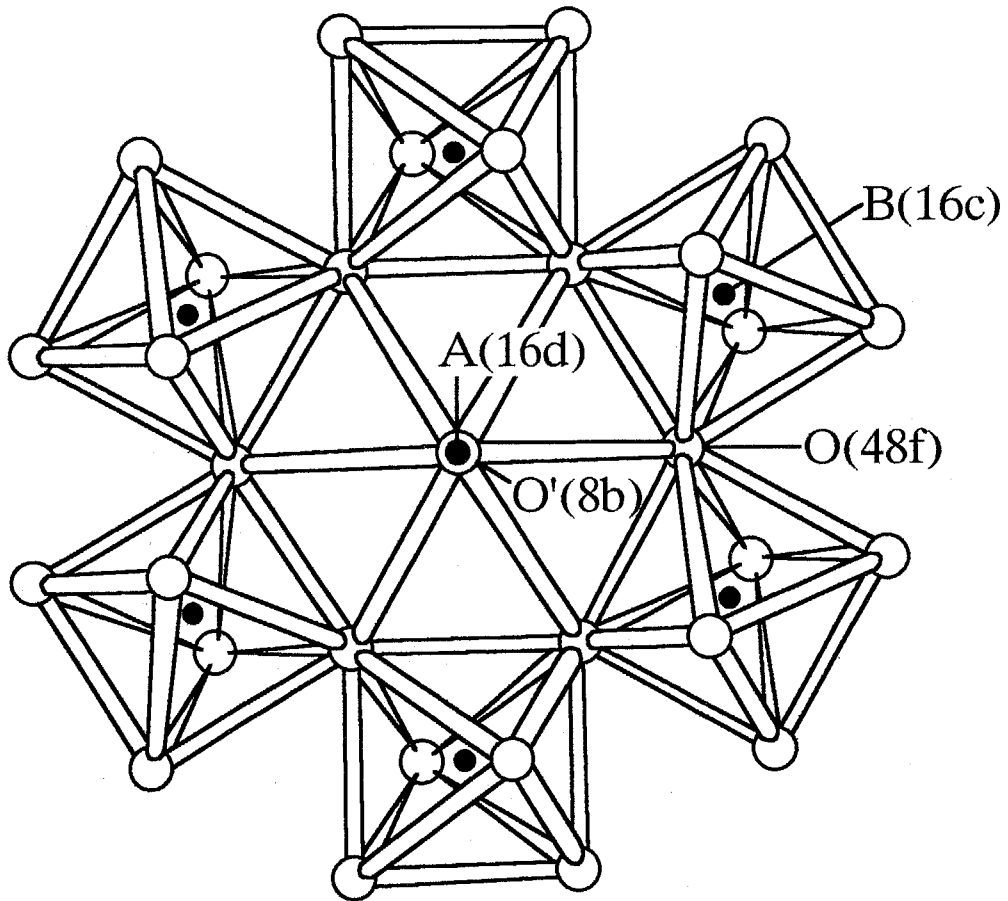


Figure 3-4 Pyrochlore structure based on corner-shared BO_6 octahedra.

The center of the hexagons contains an overlapping projection of one A cation and two O' anions.

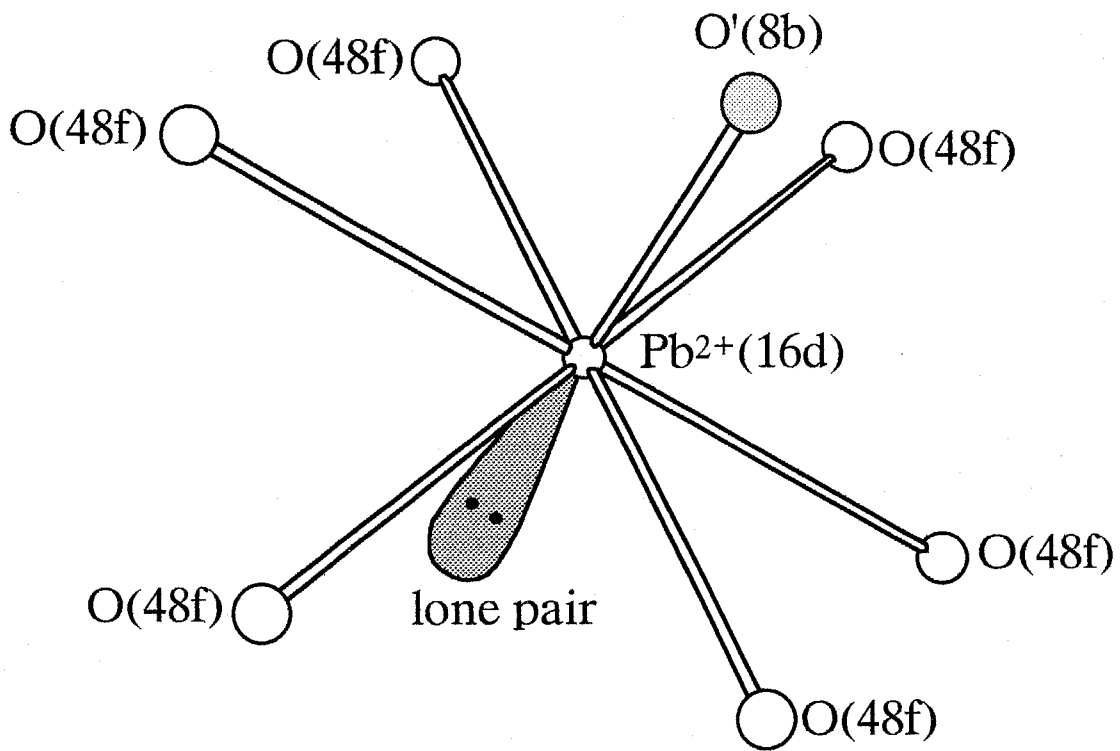


Figure 3-5 Coordination polyhedra around the Pb^{2+} cations (after Cascales et al. [18]).

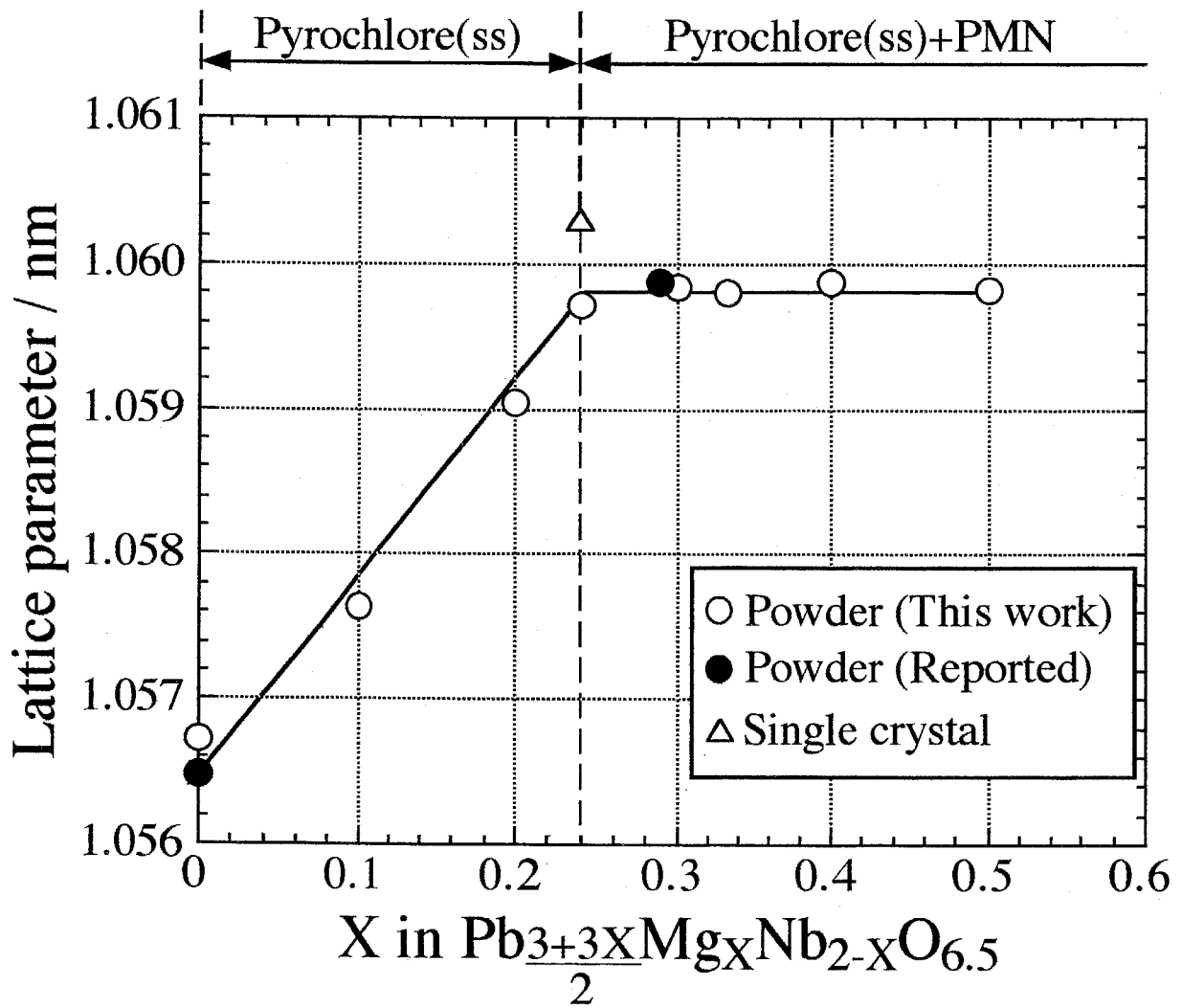


Figure 3-6 Relationship between the lattice parameter and composition. Resulting phases are also shown.

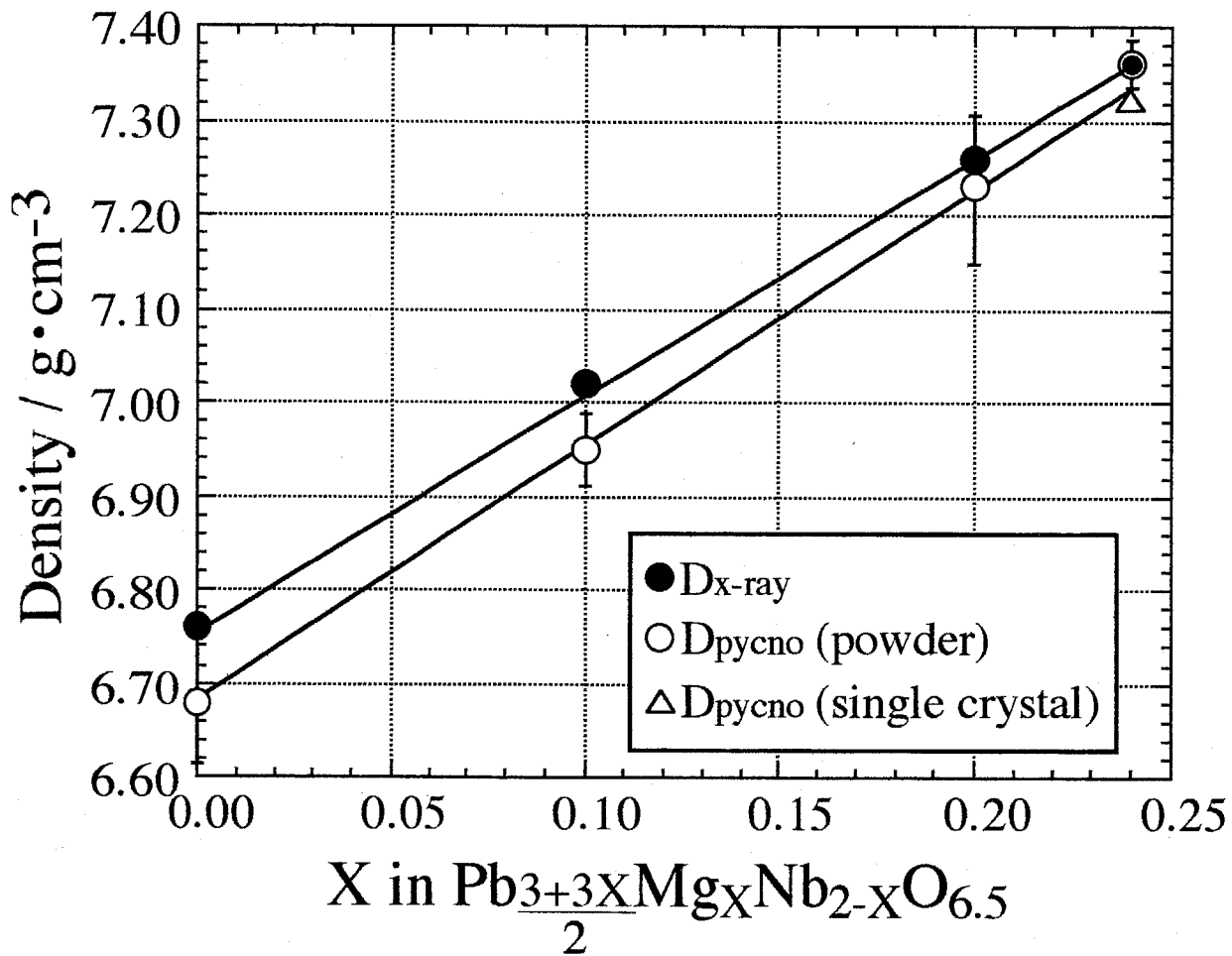


Figure 3-7 Plot of the X-ray density and observed density with composition X in $\text{Pb}_{(3+3X)/2}\text{Mg}_X\text{Nb}_{2-X}\text{O}_{6.5}$.

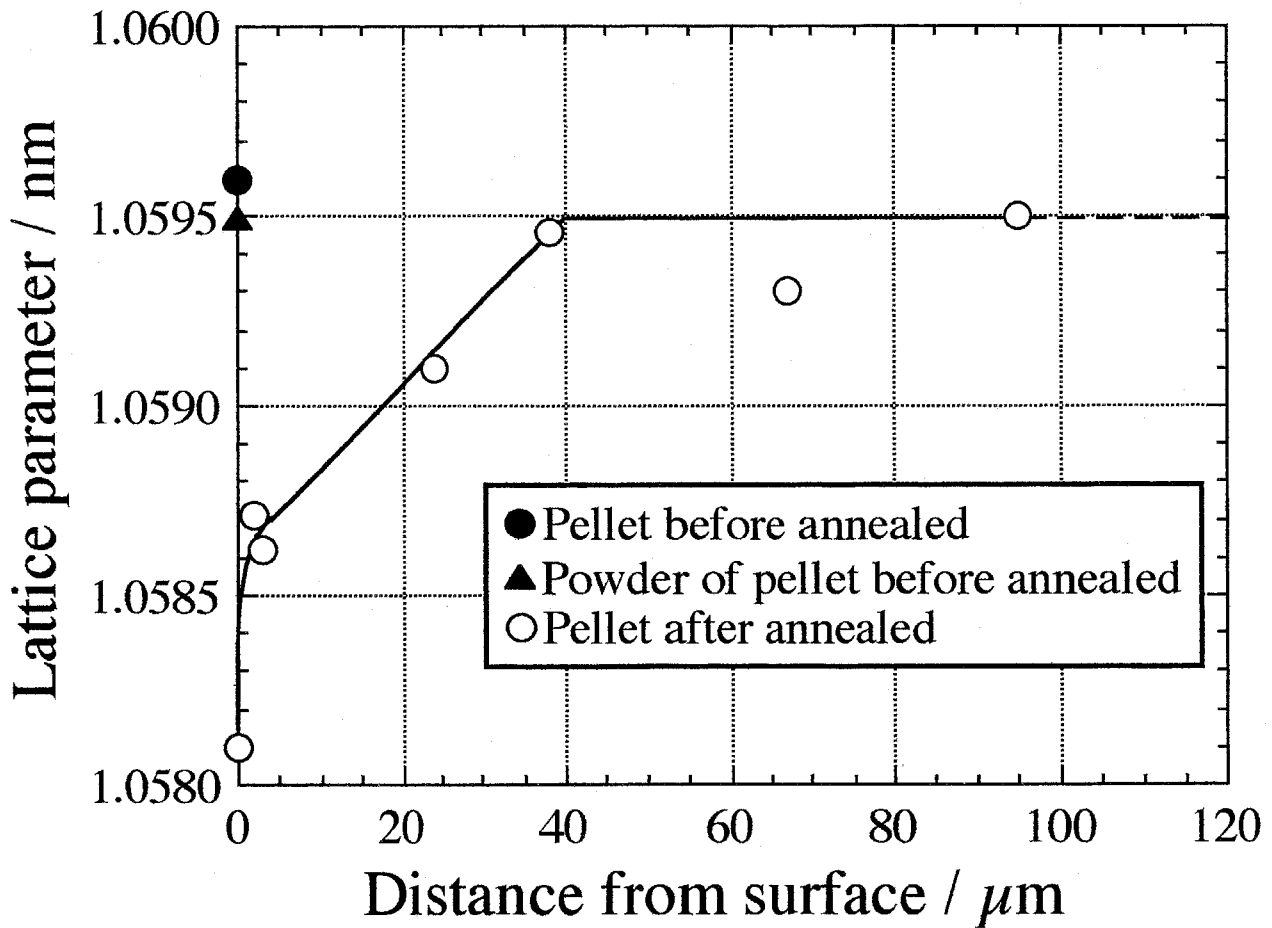


Figure 3-8 Relationship between lattice parameter of the surface of the pellet of pyrochlore type compound with $X=0.24$ and distance from surface after annealed at 1000°C for 12h in air.

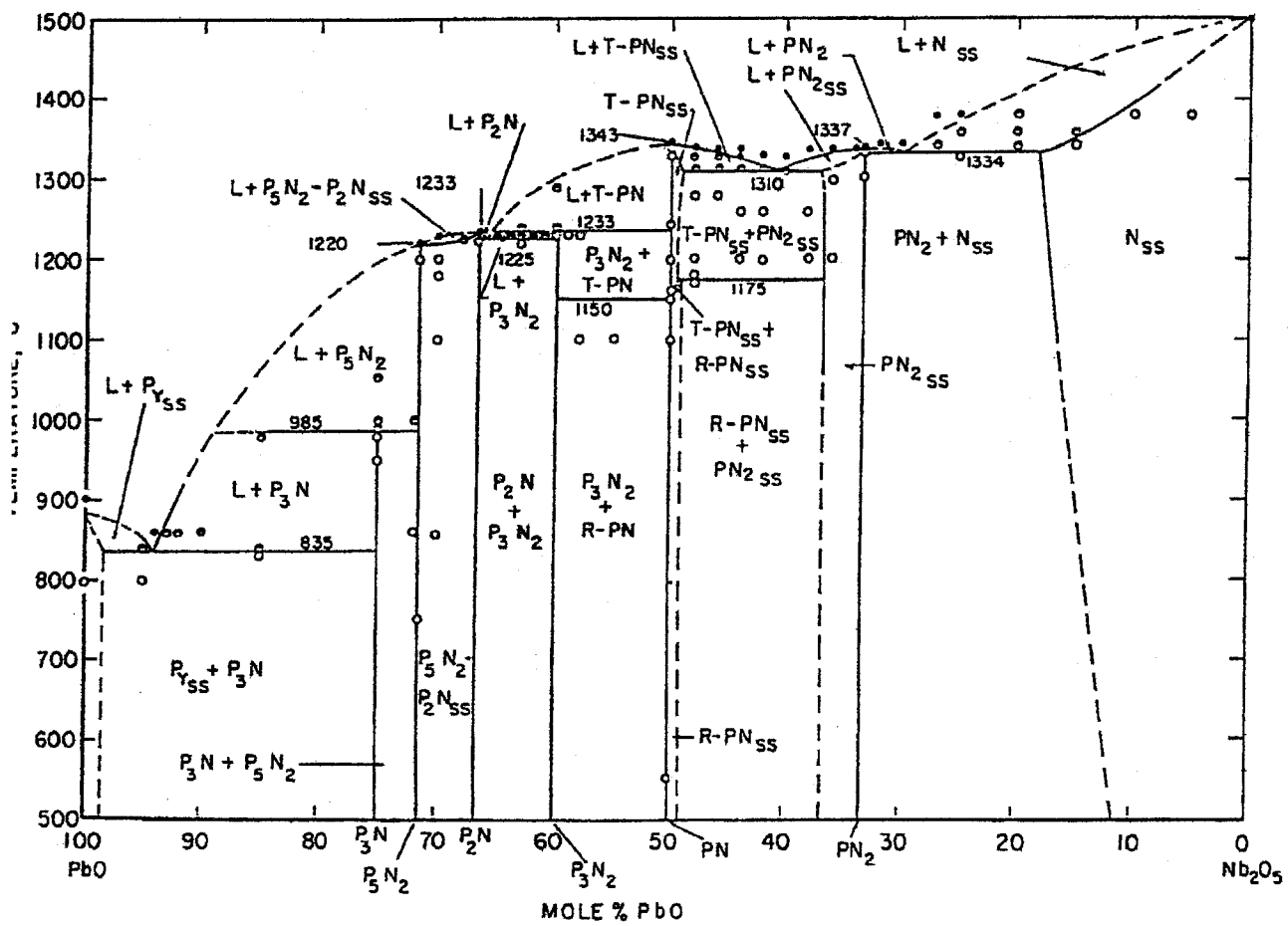


Figure 3-9 Phase daigram of Pb-Nb-O system (after Roth [23]).

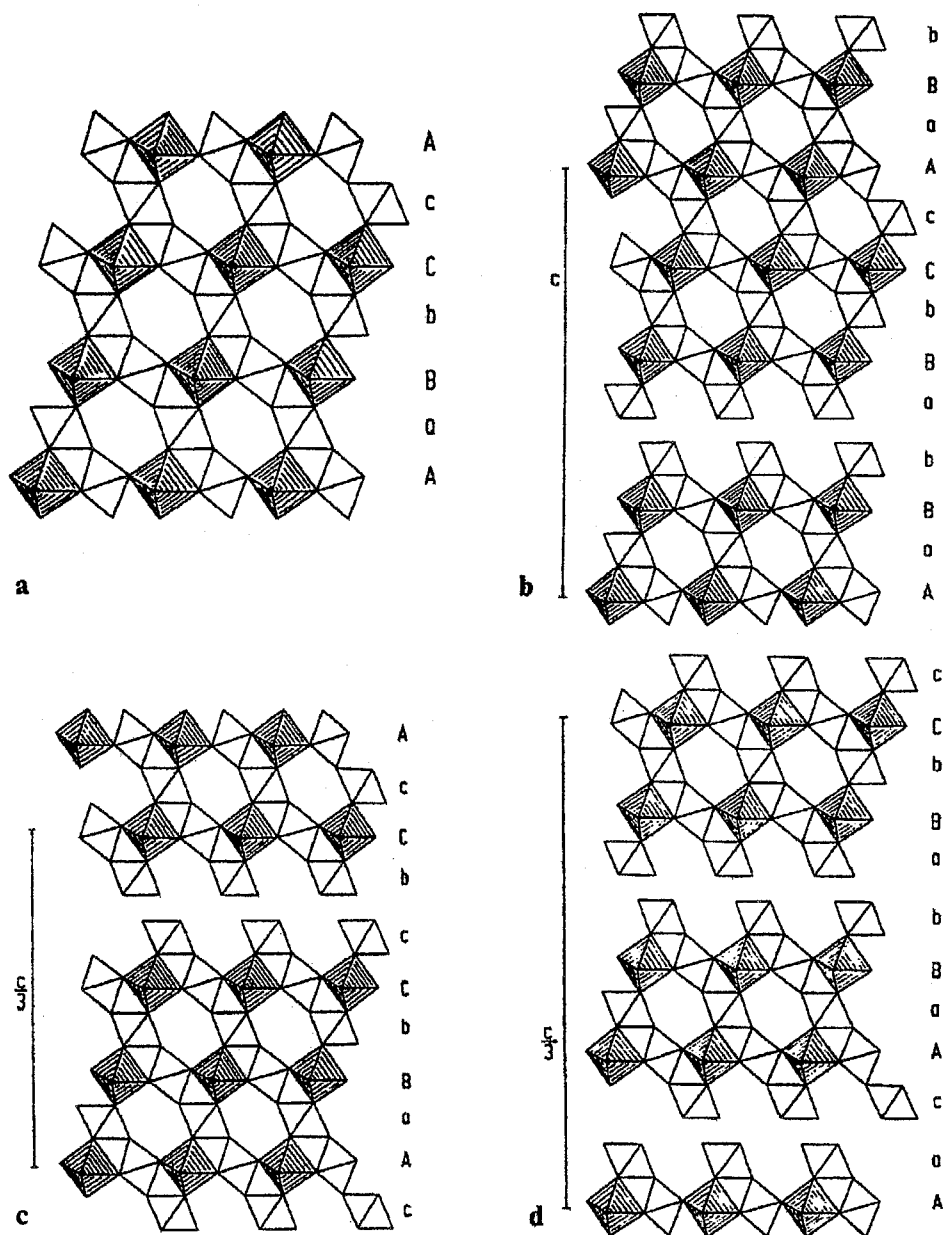


Figure 3-10 Arrangement of BO_6 octahedra in (a) $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ (b) $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, (c) $\text{Pb}_{2.31}\text{Nb}_2\text{O}_{7.31}$ and (d) $\text{Pb}_{2.44}\text{Nb}_2\text{O}_{7.44}$ (after Wulf et al. [27]).

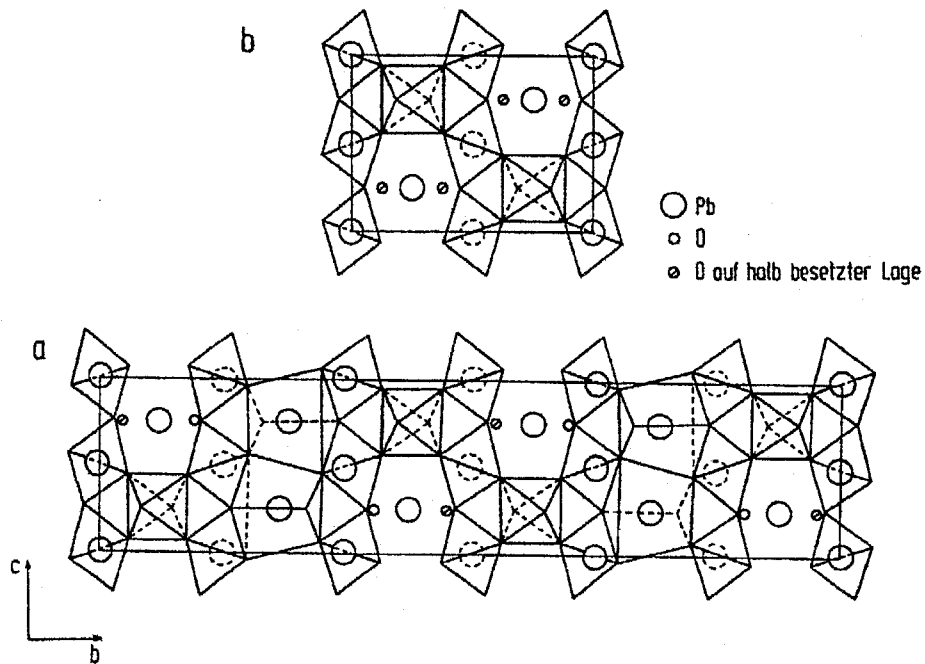


Figure 3-11 Arrangement of BO_6 octahedra in (b) $\text{Pb}_{2.8}\text{Nb}_2\text{O}_{7.8}$.

Crystal structure of (a) $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ are also shown for comparison. (after Wulf et al. [29]).

Table 3-1 Chemical analysis data of Pyrochlore type compound in Pb-Mg-Nb-O system.

ICP-AES (Cation ratio)		LECO's oxygen analyzer	
Sample weight 14mg		Sample weight 5.4mg	
Pb	68.66±0.27wt%	O	15.83±0.31wt%
Mg	1.10±0.01wt%		
Nb	30.24±0.11wt%		
Analytical Composition		Pb _{1.79} Mg _{0.24} Nb _{1.76} O _{6.5}	

Table 3-2 Powder diffraction data for Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}.

h	k	l	d(nm)	I/I ₀ (%)
1	1	1	0.61091	35.39
3	1	1	0.31998	6.26
2	2	2	0.30610	100.00
4	0	0	0.26511	32.33
3	3	1	0.24326	9.88
5	1	1	0.20407	4.26
3	3	3		
4	4	0	0.18744	34.37
5	3	1	0.17921	3.20
6	2	2	0.15984	29.72
4	4	4	0.15305	13.75
7	1	1	0.14847	2.84
5	5	1		
7	3	1	0.13804	6.35
5	5	3		
8	0	0	0.13577	6.35
7	3	3	0.12953	2.92
7	5	1	0.12242	1.08
5	5	5		
6	6	2	0.12163	8.76
8	4	0	0.11854	4.57
9	1	1	0.11638	0.46
7	5	3		
8	4	4	0.10821	3.28
9	3	3	0.10656	0.30
7	7	1		
7	5	5		
10	2	2	0.10203	4.92
6	6	6		
8	8	0	0.09372	0.90
10	6	2	0.08961	2.75
12	0	0	0.08836	1.94
12	4	0	0.08382	1.41

Table 3-3 Crystallographic data for pyrochlore type compound in Pb-Mg-Nb-O system.

Crystal symmetry	Cubic
Space group	Fd3m
Lattice parameter, a	1.06029(2) nm
Lattice volume, V	1.19200(1) nm ³
Theoretical density, D _x	7.34 g · cm ⁻³
Measured density, D _{pycnometer}	7.32 g · cm ⁻³
Linear absorption coefficient, μ (MoKα)	547.28 cm ⁻¹

Table 3-4 Final atomic coordinates, extinction parameter and anisotropic temperature factors for Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}.

R=3.08%, RW=2.83%							
Space group : Fd3m, G=0.7527(7)x10 ⁻¹							
Atom	Position	x	y	z	B(x10 ⁻² nm ²)	Stoichiometry	
Pb	16d 3m	1/2	1/2	1/2	1.53	1.86	
Mg	16c 3m	0	0	0	0.80	0.24	
Nb	16c 3m	0	0	0	0.80	1.76	
O	48f mm	0.3175(5)	1/8	1/8	0.62	6.00	
O'	8b 43m	3/8	3/8	3/8	1.86	0.50	

Atom	β ₁₁	β ₂₂	β ₃₃	β ₁₂	β ₁₃	β ₂₃
Pb	0.0194	= β ₁₁	= β ₁₁	-0.0061	= β ₁₂	= β ₁₂
Mg	0.0102	= β ₁₁	= β ₁₁	-0.0021	= β ₁₂	= β ₁₂
Nb	0.0102	= β ₁₁	= β ₁₁	-0.0021	= β ₁₂	= β ₁₂
O	0.0047	0.0094	= β ₂₂	0.0	0.0	0.0011

Table 3-5 Interatomic distances.

Mg, Nb-O	x6	0.2006(5)nm
Pb-O	x6	0.2693(5)nm
Pb-O'	x2	0.2295(6)nm
O-O	x4	0.2887(4)nm
	x4	0.2787(1)nm

Table 3-6 Analysis of composition.

from Structure refinement	Pb _{1.86} Mg _{0.24} Nb _{1.76} O _{6.5}
from ICP-AES and LECO's analysis	Pb _{1.79} Mg _{0.24} Nb _{1.76} O _{6.5}
from Adrianova et al. [1](shrout et al. [2])	Pb _{1.83} Mg _{0.29} Nb _{1.71} O _{6.39}

Table 3-7 Compositions of cubic pyrochlore type compounds containg Pb at the A site

Composition	Reference
Pb _{1.5} M ₂ O _{6.5} (M=Nb, Ta)	[8]
Pb ₂ FeWO _{6.5}	[12]
Pb ₂ In _{0.5} Sb _{1.5} O _{6.5}	[13]
Pb ₂ [M _{0.5} Sb _{1.5}]O _{6.5} (M=Al, Sc, Cr, Fe, Ga, Rh)	[14]
Pb ₂ [Ru _{2-x} Pb _x]O _{6.5}	[15]
Pb ₂ [M _{1.5} Te _{0.5}]O _{6.5} (M=Ti, Zr, Sn, Hf)	[16]
Pb ₂ Ru ₂ O _{6.5} , PbTiNb ₂ O _{6.5}	[7]
Pb _{1.86} Mg _{0.24} Nb _{1.76} O _{6.5}	[This work]

Table 3-8 The batch compositions and analytical compositions.

	Batch composition	Analytical composition
X=0	Pb _{1.5} Nb ₂ O _{6.5}	Pb _{1.43} Nb ₂ O _{6.6}
X=0.1	Pb _{1.65} Mg _{0.1} Nb _{1.9} O _{6.5}	Pb _{1.53} Mg _{0.11} Nb _{1.89} O _{6.5}
X=0.2	Pb _{1.8} Mg _{0.2} Nb _{1.8} O _{6.5}	Pb _{1.67} Mg _{0.2} Nb _{1.8} O _{6.5}

Table 3-9 Crystallographic data for pyrochlore type compounds in Pb-Mg-Nb-O system (after Wulf et al. [26]).

Composition	Pb _{1.5} Nb ₂ O _{6.5}	Pb ₂ Nb ₂ O ₇	Pb _{2.31} Nb ₂ O _{7.31}	Pb _{2.44} Nb ₂ O _{7.44}	Pb _{2.8} Nb ₂ O _{7.8}
Lattice parameter / nm	a=1.0567 ±0.0001	a=0.7472 ±0.0001 c=2.8351 ±0.0003	a=0.7472 ±0.0001 c=6.675 ±0.001	a=0.7460 ±0.0001 c=9.626 ±0.001	a=0.7520 ±0.0001 b=0.7542 ±0.0001 c=3.2513 ±0.0008
Space group	Fd3m	P3m1	R3m	R3m	Cmc21
Measured density / g · cm ⁻³		7.32	7.78	7.79	7.96
Theoretical density / g · cm ⁻³	6.76	7.33	7.83	7.84	8.08
Z	8	8.5	19.5	27	10

第4章 鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の熱分解挙動

4-1 緒言

パイロクロア型複酸化物はペロブスカイト型複酸化物の合成時や熱分解時にしばしば生成しやすい。このことは両複酸化物の結晶構造的な類似性や生成の自由エネルギー差が小さいことを示唆していると考えられる。第2章ならびに第3章ではパイロクロア型複酸化物の立場からその生成条件を結晶構造的な観点から明らかにした。本章ではペロブスカイト型複酸化物の立場から熱分解時に生成するパイロクロア型複酸化物の組成や微構造の動力学的な変化を明らかにし、また、両複酸化物の結晶構造の関連を明らかにすることを目的としている。この目的を達成するため、PMNの単結晶を用いて熱分解後の組成や微構造の変化を調べた後、室温から熱分解温度以上までの温度範囲における構造解析を行った。ペロブスカイト型複酸化物としてPMNを選択した理由は、第3章でパイロクロア型複酸化物の組成ならびに組成範囲が明らかにされたためである。

4-2 実験と結果

4-2-1 PMN単結晶の育成

PMN単結晶の育成はPbOをフラックスとするフラックス法で行った。PMNとフラックスの混合割合は重量比で55:45となるように選択した。Yeらの報告している状態図[1]によると、この組成の融点は約1250°Cであるため、試料を充填した白金ルツボは100°C/hの速度で1275°Cまで昇温後5時間保持し、1°C/hの速度で徐冷することにより単結晶を育成した。出発原料や原料の混合方法ならびに白金ルツボのシール方法等は3-2-1節と同様である。Figure 4-1に育成した単結晶の写真を示す。結晶は光沢のある青みがかったこげ茶色をしていた。3-2-2節と同様の方法で単結晶の元素分析を行ったTable 4-1に示したが、これから育成した結晶がPMNの組成を持っていることが確認された。

4-2-2 熱分解後の組成および微構造の変化

Laue写真で方位をチェックしながら(100)、(110)および(111)面と平行に鏡面に研磨したPMNの単結晶をシリカガラスの板にのせ、自由にPbOが揮散する雰囲気において1000°Cで6時間または12時間アニールした。微構造観察ならびに組成の深さ方向依存性の測定はEDS(日本フィリップス製、EDAX-PV9900)を装備したSEM(日本電子製、JSM-T220)を用いて行った。

(100)、(110)および(111)面に平行に鏡面研磨したPMN単結晶を1000°Cで6時間アニール

した試料の破断面のSEM写真をそれぞれFigure 4-2(a), (b)および(c)に示す。これらの写真から熱分解したPMN単結晶の形態は層状の2種類の領域から構成されていることがわかる。この層状の領域の略図はFigure 4-2(d)に示した。領域(1), (2)および(3)はそれぞれ表面層、中間層およびPMN単結晶に対応する。各領域の厚さはTable 4-2に示したが、これらの領域の厚さが3方向でほぼ一定であることから熱分解は等方的に進行することがわかる。Figure 4-2(a)の試料の組成の深さ方向依存性をFigure 4-3に、構成相の深さ方向依存性をFigure 4-4示す。Figure 4-3と4-4を比較すると、EDSで測定した元素量は各領域の境界を挟んで劇的に変化しているが、構成相は必ずしもSEMで観察された境界線を境に変化していない。これはEDSではSEMで観察している視野についてin-situに組成分析を行っているため微構造の変化と組成の変化は同じ表面からの距離で一致するが、X線の場合は照射された領域のすべての情報を持っているため、各領域が必ずしも平行でない場合にはその部分の構成相の影響を受けるためと考えられる。また、Figure 4-4ではPMNの回折ピークが観測されていないが、これは試料の研磨面が単結晶の(100)面に対して4°傾斜していたためである。Figure 4-3および4-4より、領域(1)は $MgNb_2O_6$ と少量のパイロクロア型複酸化物から、領域(2)は主にパイロクロア型複酸化物から構成されていることがわかる。これから各領域で特にPb/Nb比が特徴的な変化を示すことがわかる。すなわち、領域(1)ではほとんどPbは検出されず、領域(2)では表面からの距離の増加に伴ってPb/Nb比は漸増傾向を示し、領域(3)では一定値となっている。Figure 4-5にはアニール時間を2倍の12時間とした試料について組成の深さ方向依存性を測定した結果を示す。この図からも領域(1)ではほとんどPbは検出されず、領域(2)では表面からの距離の増加に伴ってPb/Nb比は漸増傾向を示し、領域(3)では一定値となっている現象が確認できる。一方Mg/Nb比についてはFigure 4-3, 5共に値のばらつきが大きく、顕著な傾向が見られない。これはMgがNbやPbに比べて軽元素であるため測定誤差が大きくなるためであると考えられる。また、アニール時間を長くしても領域(2)の厚さはほとんど変化しないことが明らかになった。

4-2-3 写真法による研究

(100)面に平行になるように鏡面研磨したPMN単結晶を $ZrSiO_4$ セメントでシリカガラス上に固定した試料をマッフル炉へ入れ、空気中で種々の温度で3時間アニールした。Figure 4-6(a), (b), (c)および(d)はそれぞれアニール前、700°C、800°Cおよび1000°Cでアニール後、室温に冷却した試料のLaue写真である。(a)より、育成した単結晶が双晶構造でないことがわかる。(b)の回折パターンは基本的に(a)のパターンと同一であるが、(c)を

見るとリング状の回折が見られる。また、(d)ではPMNの(100)面の回折パターンは見られず、すべてリング状の回折パターンになっている。このことから、PMNが熱分解して生成するパイロクロア型複酸化物はPMNとの間にトポタクティックな相互関係は見られず、多結晶体となることがわかる。また、PMNの熱分解は700°Cより高温で顕著に確認される。

4-2-4 構造解析

結晶は吸収による強度補正のため球状結晶成形装置を用いて直径0.12mmの真球状に成形した。球状の結晶は石英製のキャピラリの先端に少量のZrSiO₄セメントで固定し、小さい試料加熱ユニット[2]をつけた四軸回折計（フィリップス社製, PW1100）に取り付けた。格子定数ならびに強度データはグラファイト板で単色化したMoK α を用いて27~700°Cの温度範囲で測定した。試料の加熱は高温の空気を吹き付けることにより行い、温度は試料から0.1mm離れた位置に取り付けた直径0.08mmのPt-PtRh13%熱電対で測定した。回折強度測定中の測定温度の変動は $\pm 5^\circ\text{C}$ 以下であった。格子定数は $3.5 \leq \theta \leq 23^\circ$

(MoK α)の6本の反射を用いてプログラムRLC-3 [3]で最小自乗計算して求めた。走査は ω -2 θ 法で $4^\circ/\text{min}$ (ω)の速度で行い、トータルのカウント数が10000に満たない場合は3回まで繰り返した。走査範囲は 2° とし、 $|F_o| > 3\sigma |F_o|$ を満たす31~72本の独立なピークを得た。強度データはLorentz, 偏光および吸収補正を行った。消衰補正は精密化の過程で行った。構造解析は完全マトリックス最小自乗プログラムLINUS [4]を用いて行った。Pb²⁺, Mg²⁺およびNb⁵⁺の原子散乱因子はInternational Table for X-ray Crystallography (1974)を引用した。また、O²⁻の原子散乱因子はTokonami [5]の値を引用した。

4-3 考察

4-3-1 室温におけるPMNの結晶構造

立方晶のペロブスカイト型複酸化物の場合、A, BおよびOサイトイオンの理想的な原子位置はそれぞれ(0, 0, 0), (0.5, 0.5, 0.5)および(0.5, 0.5, 0)である。しかしながら、Itohら[6]は126°Cにおける立方晶のBaTiO₃の結晶構造を解析し、実際の原子は特殊位置になく、Ba原子は $\langle 110 \rangle$ 方向に、Ti原子は $\langle 111 \rangle$ 方向に、またO原子は(001)の面内でリング状にそれぞれの特異位置から変位していることを明らかにした(Figure 4-7)。PMNの結晶構造はこれまで多くの研究者によって解析が行われている [7-14]が、これらの報告はPMNの場合

も各サイトを占有している原子は特殊位置から変位しているという点で一致している。しかしながら、その変位の方向については諸説が提案されている。例えば、Pbの変位の方向は $\langle 110 \rangle$ 方向 [8]、 $\langle 110 \rangle$ または $\langle 111 \rangle$ 方向 [12]および $\langle 225 \rangle$ 方向 [15]と報告されている。本研究ではまず、室温 (27°C) のにおいて各原子の変位の方向を調べるため、各原子を特殊位置に固定して温度因子の精密化を行い差フーリエ合成を行った (Figure 4-9)。Figure 4-9より、Pbおよび(Mg, Nb)原子の周りの残留電子の方位は特定されず、電子は球殻状に分布していることがわかる。この結果は、原子のシフトしている方向はこれまで議論されてきたように単一の方向ではないことを示唆している。そこで、解析の精度を向上させるために新たなモデルを検討することにした。まず、(Mg, Nb)およびO原子を特殊位置に固定してPb原子を単純に $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ 方向に変位させるモデルで、原子位置の精密化を試みたところ、R-因子はそれぞれ14.49, 11.85および13.44%となった。次にPbの原子を見かけ上3つのサイトに分割し、1/3のPbを $\langle 100 \rangle$ 方向に、次の1/3を $\langle 110 \rangle$ 方向に、残りの1/3を $\langle 111 \rangle$ 方向に変位させるモデル (以下このモデルを $\langle 100/110/111 \rangle$ モデルと表現する) を用いた。このモデルでは3方向に分割したPb原子に対して、特殊位置からの変位量が一定となるように束縛条件を与えた。すなわち、各方位への変位量をそれぞれ $\Delta \langle 100 \rangle$ 、 $\Delta \langle 110 \rangle$ および $\Delta \langle 111 \rangle$ とすると、 $\Delta \langle 100 \rangle = \sqrt{2} \Delta \langle 110 \rangle = \sqrt{3} \Delta \langle 111 \rangle$ という条件を与えた。このモデルを用いてPbの原子位置の精密化を試みたところ、R-因子は8.94%まで低下した。本研究では球殻状の変位を3つの変位方向で代表させたが、極座標を用いて完全な球殻状の変位モデルで精密化を行えば、R-因子はさらに向上すると考えられる。次に(Mg, Nb)原子の変位方向を調べたところ、Pbと同様に $\langle 100/110/111 \rangle$ モデルを用いる場合にR-因子が最も小さくなることがわかった。

次に酸素原子の変位方向であるが、これは酸素原子の変位方向に関する明確な情報は差フーリエ図からは得られなかった。そこで、既往の研究で提案されている2つの変位モデルについて検討した。第1はFigure 4-7に示した立方晶のBaTiO₃に対して提案されているモデルであり、第2はBonneauら[12]によって提案された、O原子はXY面から平行な位置の存在する2つのリングの位置に変位しているというモデルである(Figure 4-8)。その結果、R-因子はそれぞれ7.02および6.83%となったため、第2のモデルを採用した。すなわち、本研究ではPbおよび(Mg, Nb)の原子は特殊位置のまわりで球殻状に変位し、O原子は2つのリング位置に変位するという新しいモデル (Figure 4-10) を立て、構造解析を行った。Vakhrushevら[16]は本研究と全く同じ時期に独立に単結晶四軸回折計を用いて20°Cお

よび300°CにおけるPMNの結晶構造解析を報告しているが、彼らもPbの変位方向は特定の方位できないとして球殻状の変位のモデルを提案している。なお、彼らは(Mg, Nb)およびO原子は特殊位置に固定して解析を行っている。実際に精密化されたPb原子の特殊位置からの変位量を比較すると室温では0.0320nm (本研究) および0.0285nm (Vakhrushevら)、300°Cでは0.0302nm (本研究) および0.0259nm (Vakhrushevら) と若干の差はあるものの、温度に対する傾向はよく一致している。本研究でFigure 4-10のモデルを用いて室温のPMNの結晶構造を解析したところ、最終R-因子は6.8%であった。

4-3-2 PMNの結晶構造の温度変化

四軸回折計で測定したPMN単結晶の格子定数の温度依存性をFigure 4-11に示す。図中には高温粉末X線回折計を用いて測定された格子定数の温度依存性[12]も示した。これから、PMN単結晶と粉末の格子定数の温度依存性は一致することがわかる。Figure 4-12は四軸回折計で測定したPMN単結晶の(100), (110)および(111)回折強度の温度依存性を示す。回折強度は600°Cまでは一定であり、各面ともそれ以上の温度で減少し始めることから、PMNの熱分解は600°C以上で等方的に起こると考えられる。この熱分解温度はLaue写真から得た結果 (Figure 4-6) よりも低温となったが、これは熱分解によって生成した多結晶のパイロクロア型複酸化物がある程度以上の体積にならないとLaue写真上で確認できないためと考えられる。なお、熱分解が等方的に進行する現象はFigure 4-2に示した結果と一致する。

Figure 4-10に示したモデルを用いて、各温度に対して室温と同様の検討を行った結果、このモデルは室温から700°Cまでの温度範囲で適用されることが明らかになった。結晶構造はまず、温度因子を報告値[12]に固定して各原子の変位量を精密化し、次に原子位置をこのとき精密化された位置に固定して温度因子精密化した。Figure 4-13に各原子の特殊位置からの変位量の温度依存性を、Figure 4-14に温度因子の温度依存性を示す。Figure 4-13には報告値もプロットした。これから、本研究で得られた各原子の変位量ならびに温度因子は報告値のある527°C以下の温度範囲において粉末X線および中性子線回折を用いて報告されている値と誤差の範囲内でよく一致していることがわかる。なお、最終R-因子は測定した温度範囲において3.6~7.5%であった。

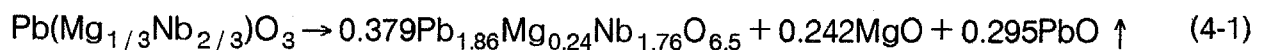
4-3-3 PMNとパイロクロア型複酸化物の結晶構造の関係

Figure 4-12に示したようにPMNの熱分解は600°C以上で起こるが、Figure 4-13を見るとPbおよび(Mg, Nb)原子の特殊位置からの変位量は600°Cの前後で一定である。しかしながら、O原子の場合、XY面に垂直な方向の変位量 (Overtical) は600°C以上で急激に増加していることがわかる。なお、XY面に平行な方向の変位量 (Oparallel) は550°C付近で極大値をとるような変化を示す。

Figure 4-15(a)は理想的なペロブスカイト型構造をとる場合のPMNのBO₆八面体のつながり方を示す。しかしながら、(Mg, Nb)原子およびO原子が特殊位置から変位しているため、Figure 4-15(b)に示したように室温においても(Mg, Nb)-O距離には長短の2種類が存在すると考えられる。実際、Prouzetら[17]はNb K吸収端およびPb L_{III}吸収端を用いて4.5~300Kの温度範囲でPMNのEXAFS解析を行い、Nb-O距離には0.195nmおよび0.216nmの2種類が観測されたことを報告している。この報告は(Mg, Nb)-O距離には長短の2種類が存在するという考察を裏付ける。

Hazenら[18]は種々の金属-酸素結合距離の温度依存性を整理した。彼らは23~1000°Cの範囲における平均のMg²⁺-OおよびNb⁵⁺-O距離の線膨張係数はそれぞれ $14.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ および $0.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であると報告している。この結合距離の線膨張係数の差のために、長い(Mg, Nb)-O距離と短い(Mg, Nb)-O距離の差は温度が上昇すると増加すると期待される。Figure 4-16は短い(Mg, Nb)-O距離の温度変化を示すが、これより短い(Mg, Nb)-O距離は500°C以上で実際に減少し始めることがわかる。また、Figure 4-16にはパイロクロア型複酸化物のB-O距離の<110>方向への正射影の長さを表す。これから、PMNの短い(Mg, Nb)-O距離とパイロクロア型複酸化物のB-O距離の<110>方向への正射影の長さは600°C付近で一致するが、この温度はFigure 4-12に示したようにPMNの熱分解の開始温度と一致することがわかる。ところで、ペロブスカイト型およびパイロクロア型複酸化物はFigure 4-17に示したようにともに頂点を共有しているBO₆八面体から構成されており、ペロブスカイト型場合は<100>方向に沿ったB-O-B角が180°でつながっており、パイロクロア型場合は<110>方向に沿ってジグザグにつながっている。B-O-B角は48fサイトの酸素のXパラメータによって変化するが、第3章で構造解析をしたPb-Mg-Nb-O系のパイロクロア型複酸化物の場合、約138°である。Figure 4-15(c)はPMNの600°CにおけるBO₆八面体のつながり方を表す。この温度の短い(Mg, Nb)-O距離は0.189nmである。一方、Figure 4-15(d)はパイロクロア型複酸化物の600°CにおけるBO₆八面体のつながり方を示すが、パイロクロア型複酸化物の場合、この温度におけるB-O距離は0.202nmであるためそ

の<110>方向への正射影の長さは0.189nmであり、Figure 4-15(c)に示した短い(Mg, Nb)-O距離と一致する。このことから、短い(Mg, Nb)-O距離がさらに減少すると各イオンの電子雲が接近するためBO₆八面体は直線的につながるよりも、若干お互いに回転してジグザグなつながり方をする方が安定となると予想できる。しかしながら、PMNとパイロクロア型複酸化物の組成が異なるため、BO₆八面体が実際に微小に回転するためには物質の移動と、BO₆八面体内のBサイトイオンの再配列が伴う。このことがFigure 4-6で示した両複酸化物間でトポタクティックな関係が見られないことと対応すると考えられる。ここで、第3章で明らかにしたPb-Mg-Nb-O系のパイロクロア型複酸化物の組成から、PMNの熱分解反応は以下の式にしたがって進行すると考えられる。



すなわち、PMNが熱分解するためにはPbOが揮散する必要がある。このことはFigure 4-3およびFigure 4-5で得られた組成の深さ依存性と一致する。なお、これらの図の領域(2)ではPb/Nb比が表面に近いほど小さくなる傾向が見られるが、これはPMNが分解して生成したパイロクロア型複酸化物の組成はPbOが表面からさらに揮散することによりPb/Nb比が小さいものに変化することを表す。このことは第3章で明らかにしたPb-Mg-Nb-O系のパイロクロア型複酸化物の組成は $\text{Pb}_{(3+3X)/2}\text{Mg}_X\text{Nb}_{(2-X)}\text{O}_{6.5}$ ($0 \leq X \leq 0.24$)の範囲内で変化しうることと対応している。なお、領域(2)内の組成のPb/Nb比の変化量は最大で見積もっても0.1以下であるが、第3章で述べた $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ の組成を持つパイロクロア型複酸化物が熱分解する際にはPb/Nb比の変化量は0.17程度と大きな変化を示した。PMN、 $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ ともにPbOの揮散に伴い熱分解する際にはいずれもMgOが解離する必要があるが、この場合ルシャトリエの法則によりMgO濃度が高い系では分解反応が抑制されると考えられる。したがってPMNが熱分解する場合のPb/Nb比は $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ が熱分解する場合のPb/Nb比に比べて小さいと考えた。

以上で述べたことから、高温のPMNのBO₆八面体では長短2種類の(Mg, Nb)-O距離の差が大きくなるためBO₆八面体の直線上のつながり型は局所的に不安定となり、表面からPbOが揮散するとそれがきっかけとなってBO₆八面体は微小に回転を起こしてペロブスカイト型構造の類似構造であるパイロクロア型構造を持つ複酸化物に分解すると考えた。

4-4 まとめ

本章ではPMNの単結晶を用いてペロブスカイト型複酸化物の立場から熱分解時に生成するパイロクロア型複酸化物の組成や微構造の動力学的な変化や、結晶構造の観点からみ

た両複酸化物の関連について検討し、以下の点を明らかにした。

①PMNの単結晶をPbOが自由に揮散する環境で1000°C、6または12時間アニールしたところ、熱分解は等方的に進行し、熱分解後の試料は表面層と中間層の明確な2層から構成されていることが明らかになった。中間層は主にパイロクロア型複酸化物で構成されていたが、この領域におけるPb/Nb比はバルクの内部方向に向かって若干大きくなる傾向を示したが、そのときの組成範囲は第3章で述べた $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ が熱分解する場合のPb/Nb比の変化に比べて小さい。また、中間層の幅はアニール時間によってほとんど変化しないことがわかった。

②PMNの室温の構造については、Pbおよび(Mg, Nb)原子の変位方向は特定の方向に限定されず、球殻状に変位していることを明らかにし新しいモデルを提案した。このときO原子はXY面から平行な位置に存在する二つのリングの位置に変位していると考えられた。

③室温から700°Cの温度範囲について結晶構造の温度変化を明らかにした。

④PMN単結晶は600°C以上で熱分解が始まるが、このときペロブスカイト型構造とパイロクロア型構造の間にトポクティックな関係は見られない。

⑤熱分解温度の前後でPbおよび(Mg, Nb)の原子の変位量はほとんど変化しなかったが、XY面に垂直な方向の変位量は600°C以上で急激に大きくなる。PMNの(Mg, Nb)-O距離には各原子の特殊位置からの変位のために長短の2種類があるが、熱分解温度以上でこの2つの距離の差が大きくなるため直線状の BO_6 八面体の結合が不安定となり八面体の微小回転を引き起こすと考えた。また、この微小回転が多結晶のパイロクロア型複酸化物生成のきっかけとなると考えた。

第4章参考文献

- [1] Z. G. Ye, P. Tissot and H. Schmid, *Mat. Res. Bull.*, 25 739 (1990)
- [2] N. Ishizawa, Y. Yokotani, O. Sakurai and M. Kato,
Abstracts. Annual Meeting of the Ceram. Soc. Japan, pp196 (1980)
- [3] T. Sakurai, Universal Program System for Crystallographic Computation,
Crystallographic Society of Japan (1967)
- [4] P. Coppens and W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, A26 71 (1970)
- [5] M. Tokonami, *Acta Cryst.*, 19 486 (1965)
- [6] K. Itoh, L. Z. Zeng, E. Nakamura and N. Mishima, *Ferroelectrics*, 63 29 (1985)
- [7] L. A. Shebanov, P. P. Kapostins and J. A. Zvirgzds, *Ferroelectrics*, 56 53-56 (1984)
- [8] P. Bonneau, P. Garnier, E. Husson and A. Morell, *Mat. Res. Bull.*, 24 201 (1989)
- [9] N. de Mathan, E. Husson, P. Gaucher and A. Morell, *Mat. Res. Bull.*, 25 427 (1990)
- [10] N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarin, J. R. Gavarri, A. W. Hewat and A. Morell,
J. Phys. Condens. Matter., 3 8159 (1991)
- [11] N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarin and A. Morell, *Mat. Res. Bull.*, 26 1167 (1991)
- [12] P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J. R. Gavarri, A. W. Hewat and
A. Morell., *J. Solid State Chem.*, 91 350 (1991)
- [13] N. de Mathan, E. Husson and A. Morell, *Mat. Res. Bull.*, 27 867 (1992)
- [14] N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarin and A. Morell, *Mat. Res. Bull.*, 26 1167 (1991)
- [15] A. Verbaere, Y. Piffard, Z. G. Ye., E. Husson, *Mat. Res. Bull.*, 27 1227 (1992)
- [16] S. Vakhrushev, S. Zhukov, G. Fetisov and V. Chernyshov,
J. Phys.: Condens. Matter., 6 4021 (1994)
- [17] E. Prouzet, E. Husson, N. de Mathan and A. Morell,
J. Phys. Condens. Matter., 5 4889 (1993)
- [18] R. M. Hazen and C. T. Prewitt, *American Mineralogist*, 62 309 (1977)

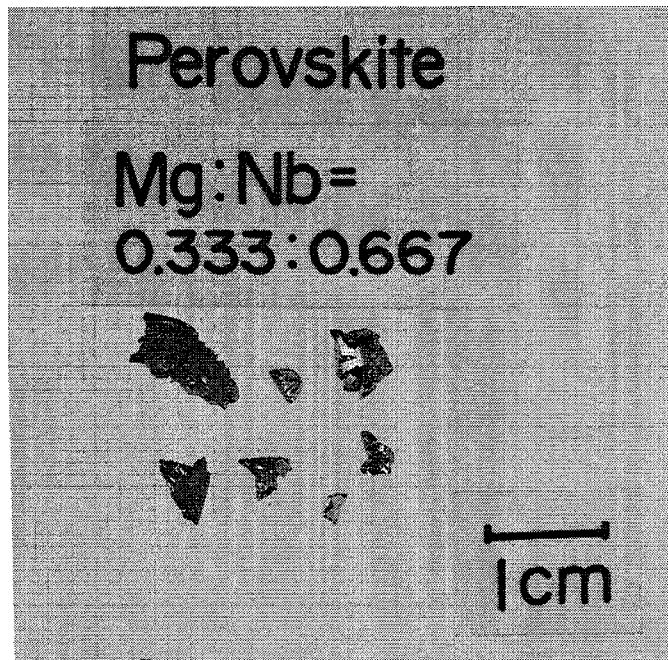


Figure 4-1 Grown PMN single crystal.

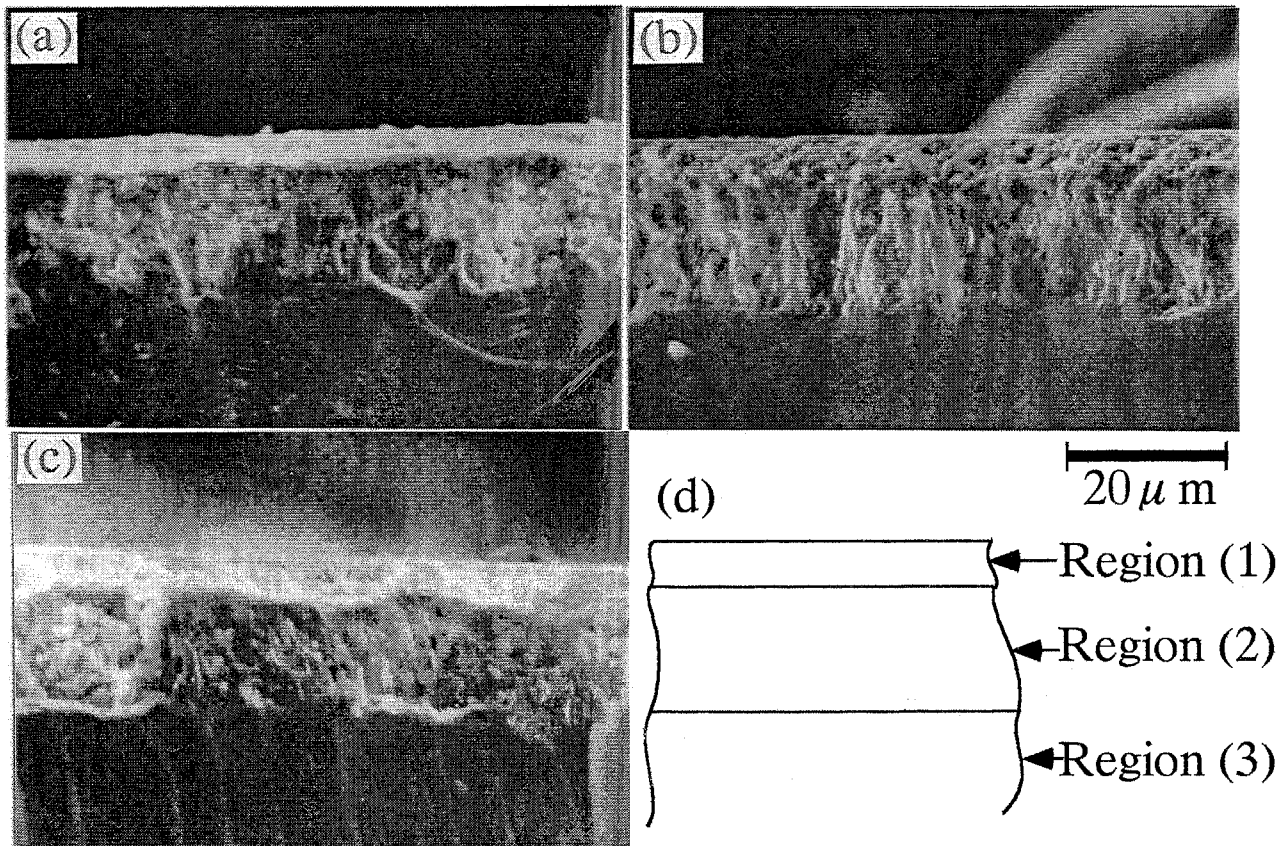


Figure 4-2 SEM photographs of cross sections of PMN single crystal
(a)(100), (b)(110) and (c)(111) face.
(d) shows schematic illustration of the three regions.

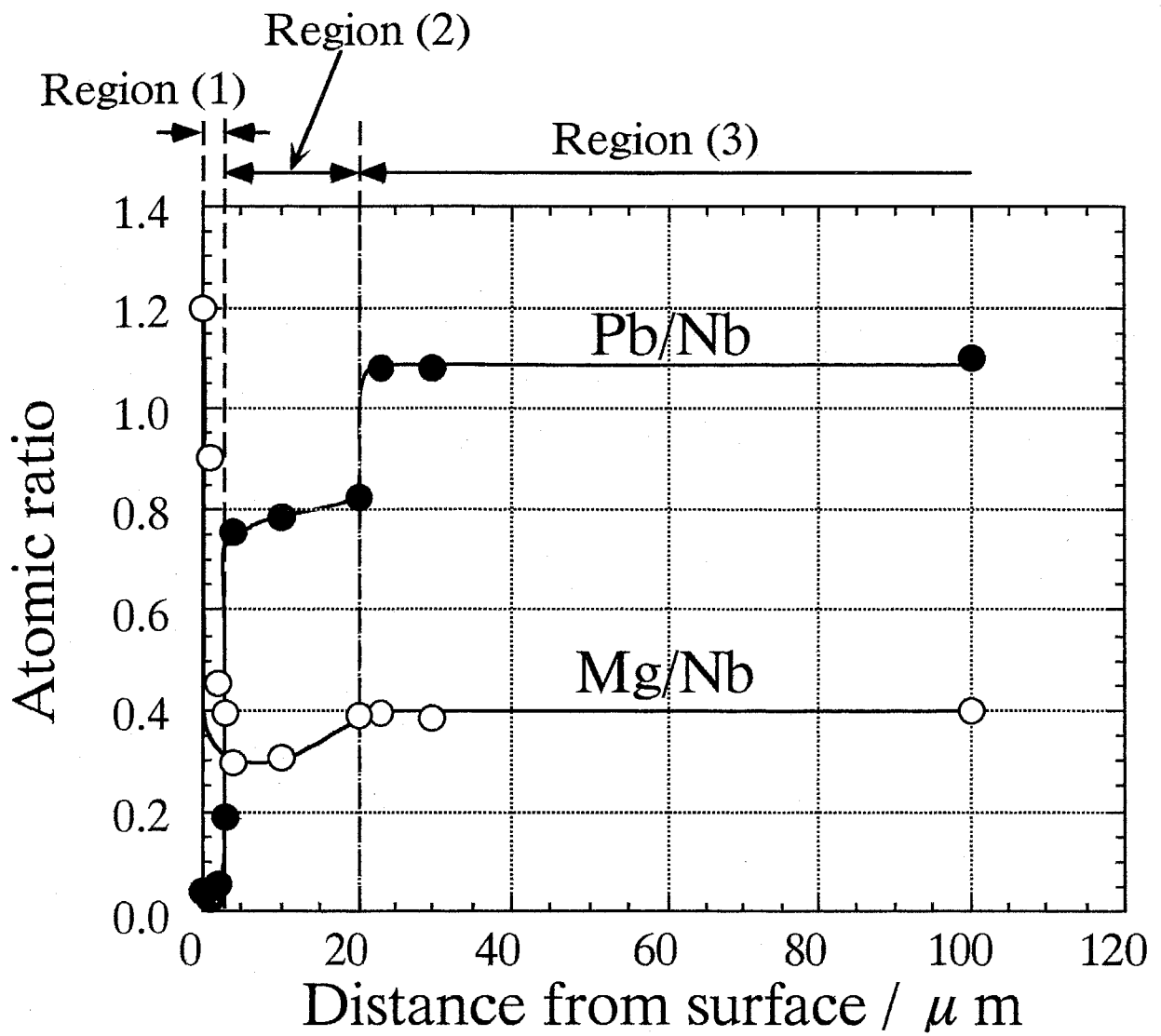


Figure 4-3 Dependence of atomic ratio on distance from the surface after annealed at 1000°C 6h.

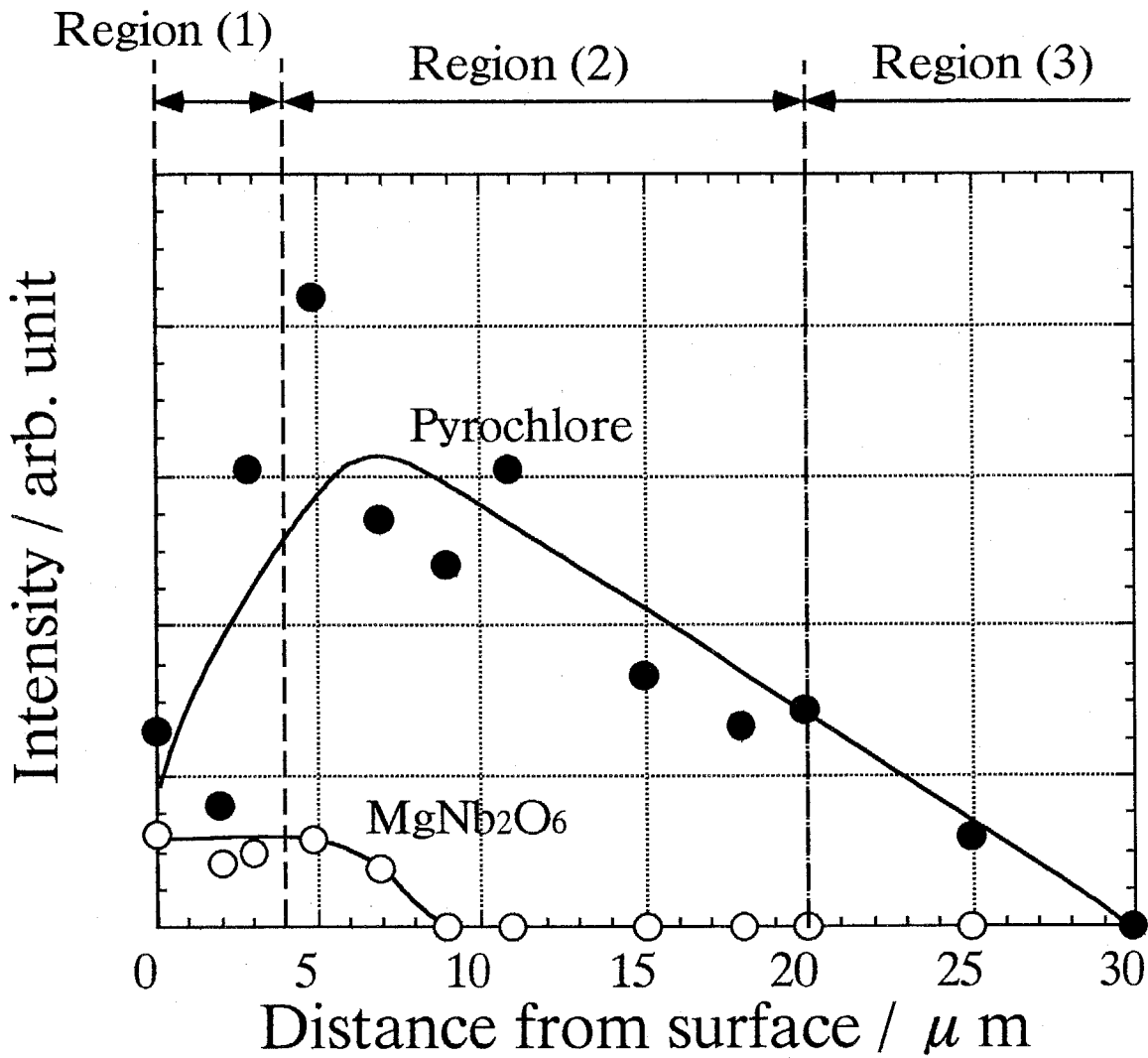


Figure 4-4 Relationship between resultant phases and the distance from the surface.

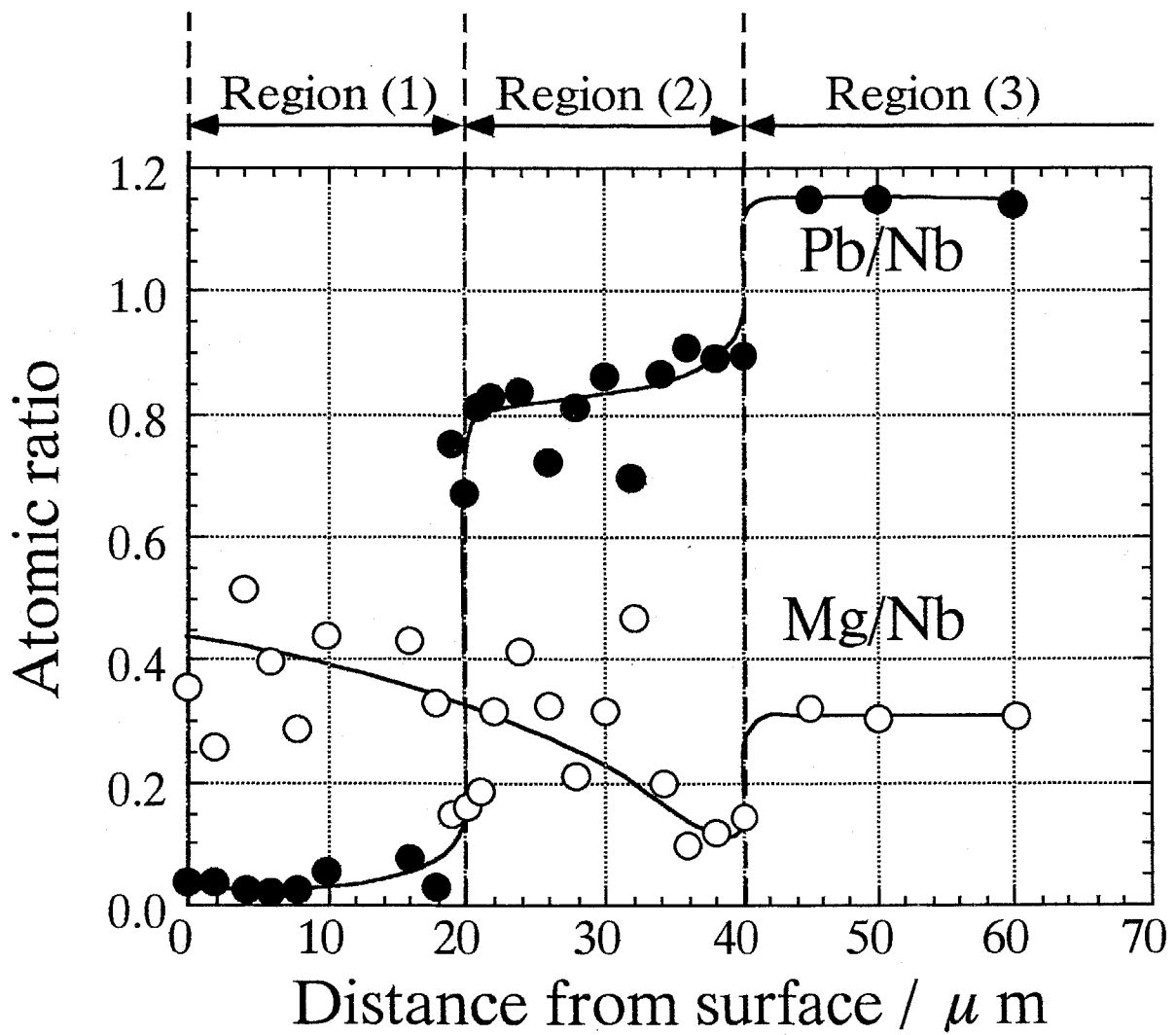


Figure 4-5 Dependence of atomic ratio on distance from the surface after annealed at 1000°C for 12h.

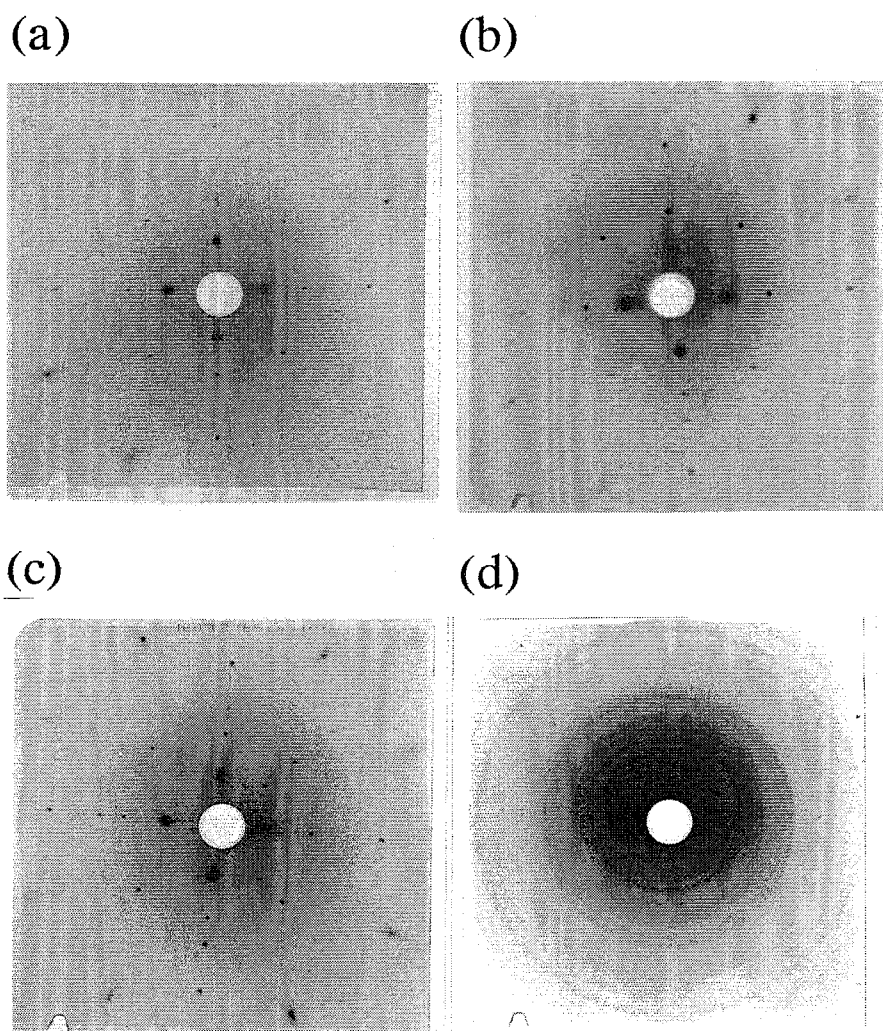


Figure 4-6 Laue photographs of (100) plane of PMN single crystal after annealed for 3h in air at following temperature. (a)before annealed, (b)700°C, (c)800°C, (d)1000°C.

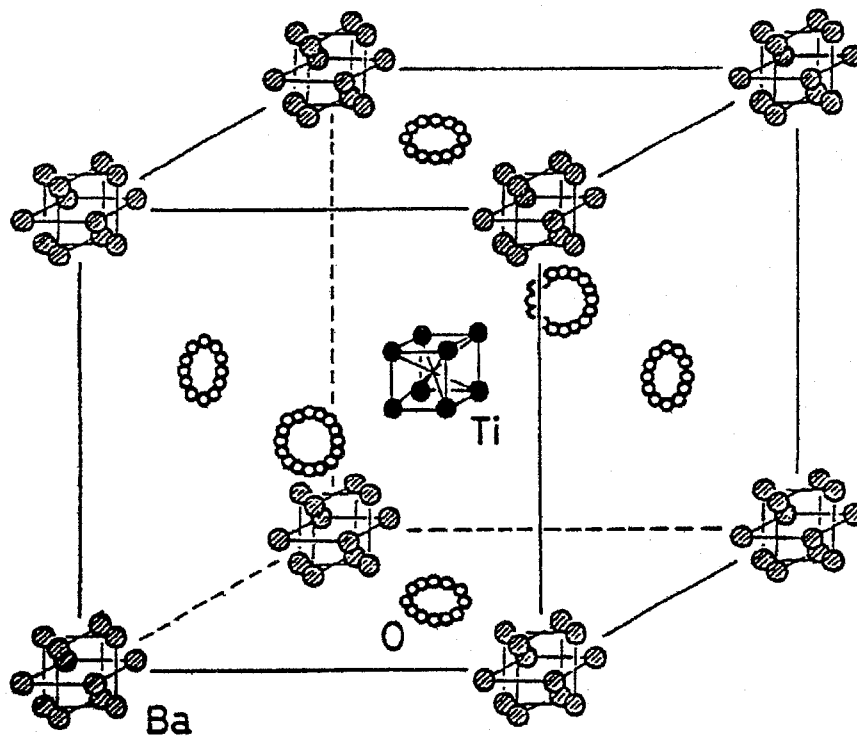


Figure 4-7 Model for disordered structure of BaTiO₃ (after Itoh et al. [6]).

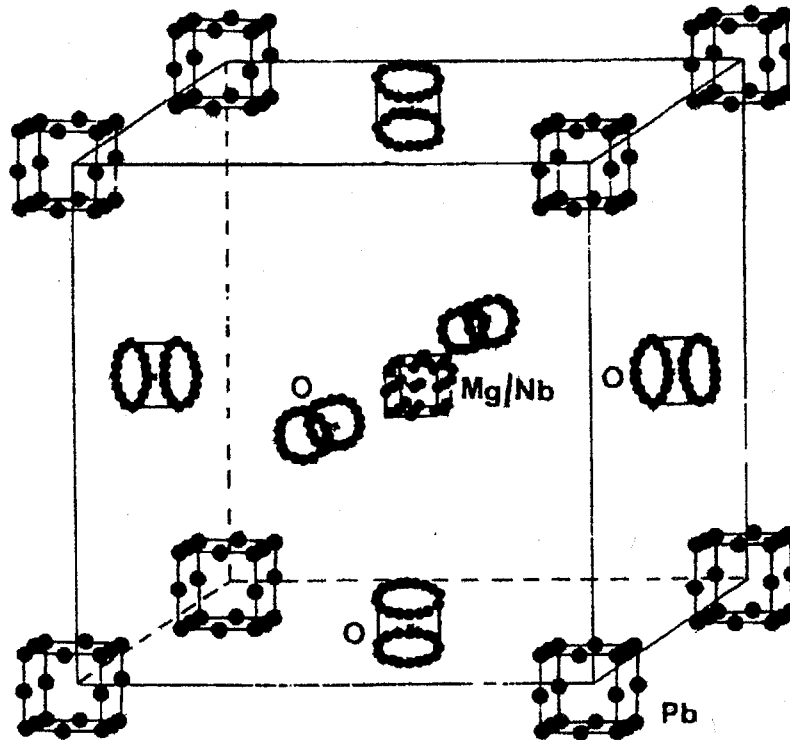


Figure 4-8 Model for disordered cubic structure of the PMN (after Bonneau et al. [12]).

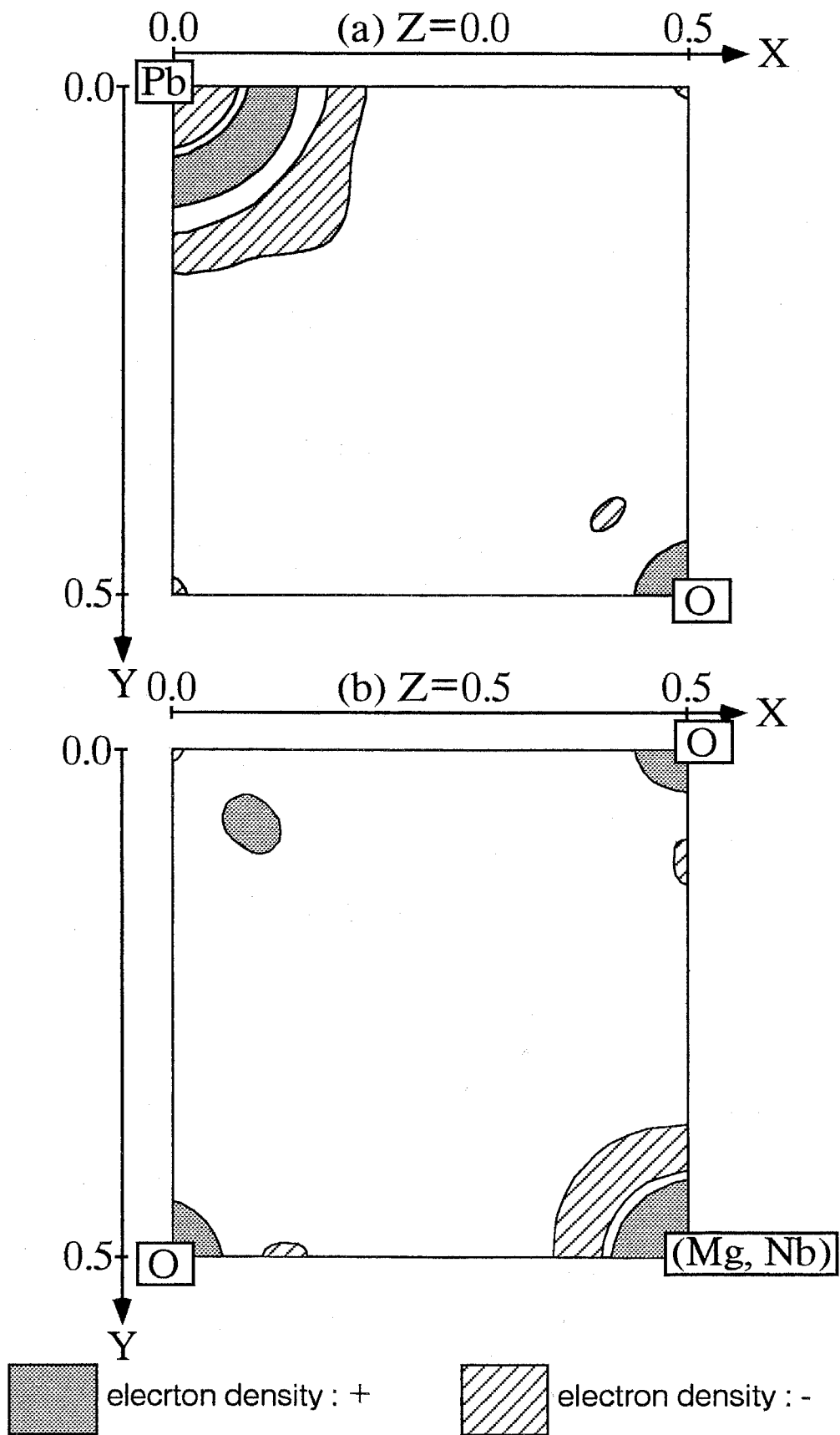


Figure 4-9 Result of D-Synthesis.

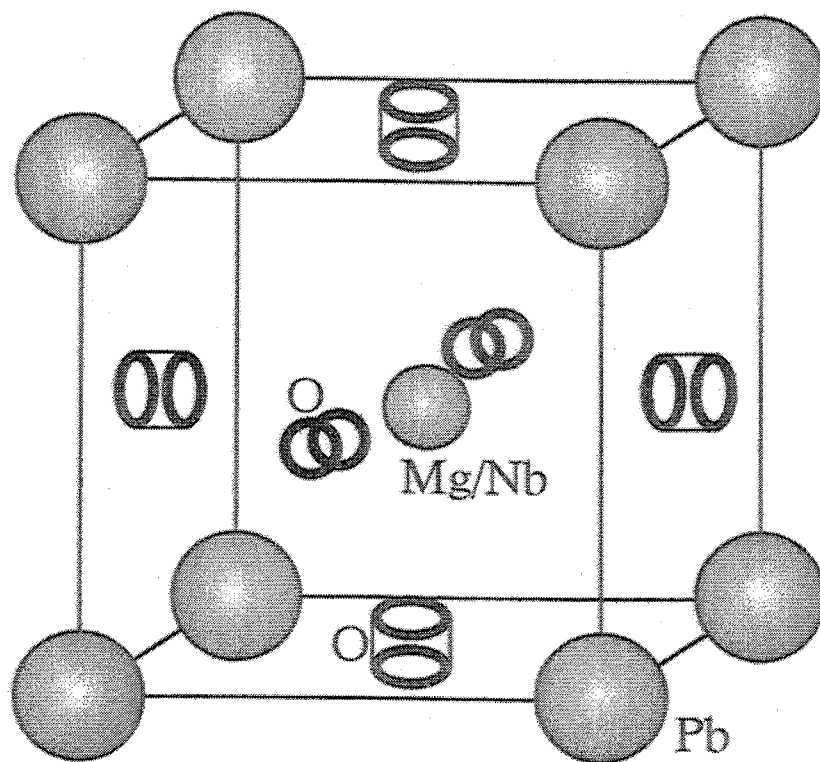


Figure 4-10 Model for disordered cubic structure of the PMN (This work).

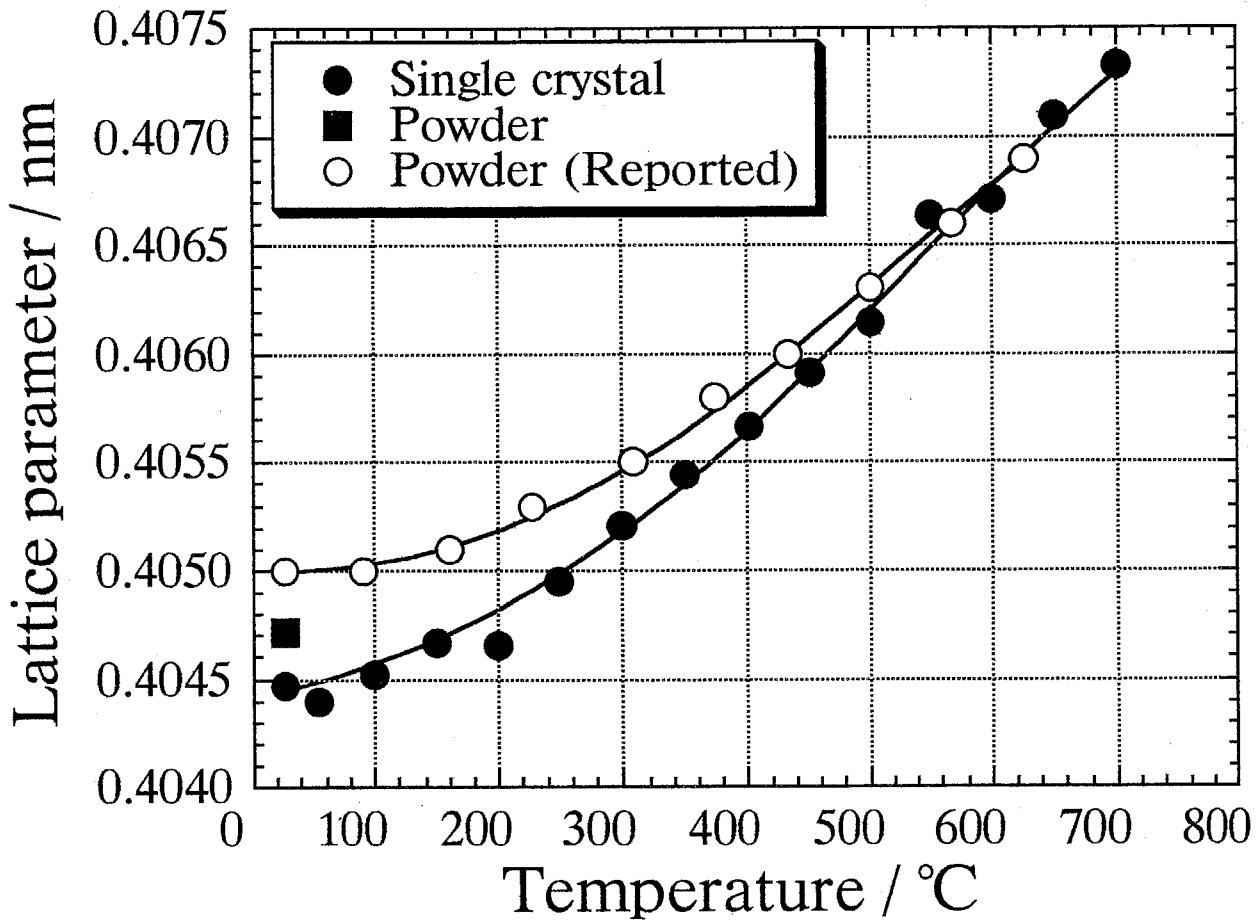


Figure 4-11 Change of lattice parameter of PMN single crystal with temperature. That of PMN powder reported by Bonneau et al. [12] are also plotted.

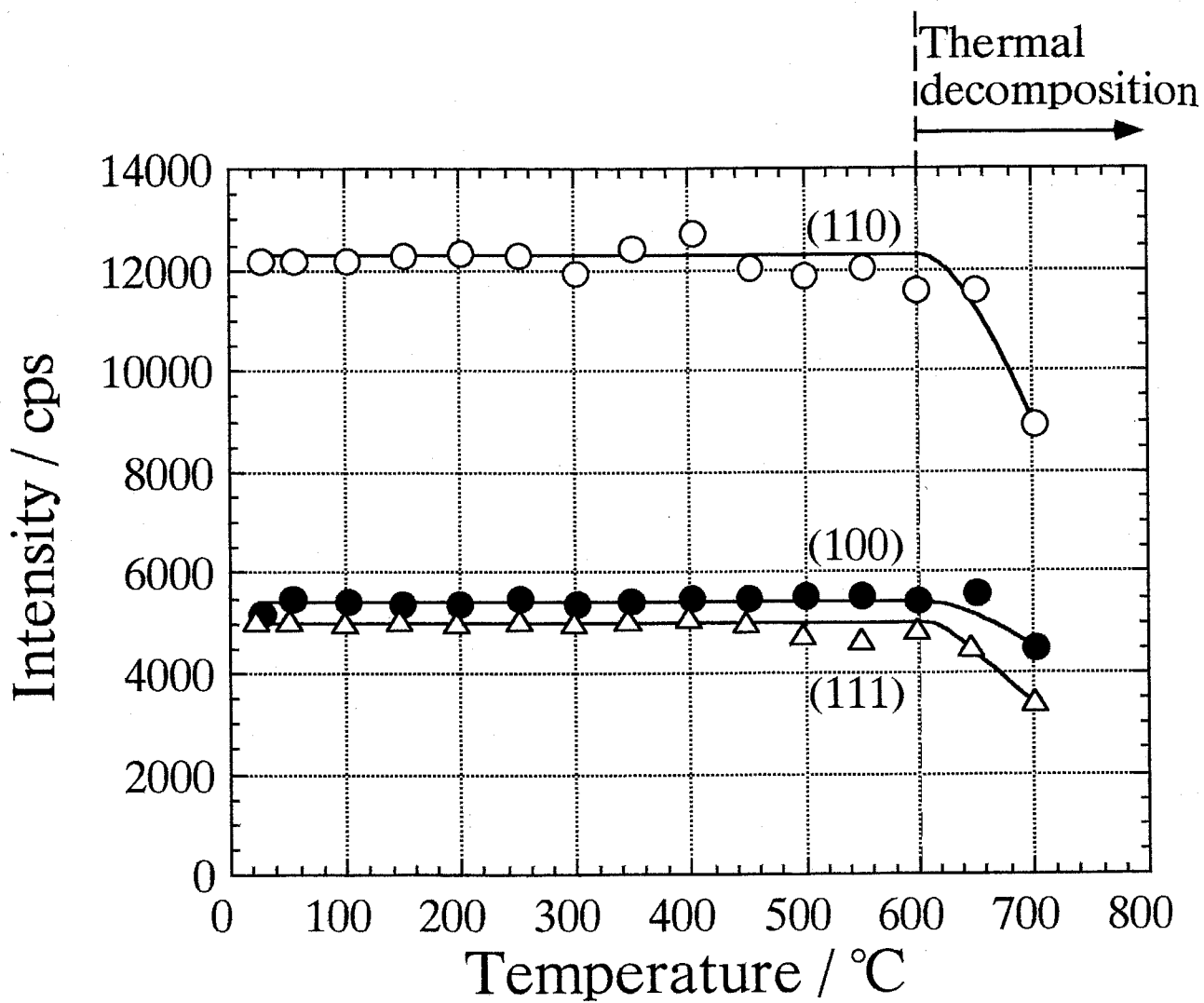


Figure 4-12 Change of intensities of (100), (110) and (111) reflection with temperature.

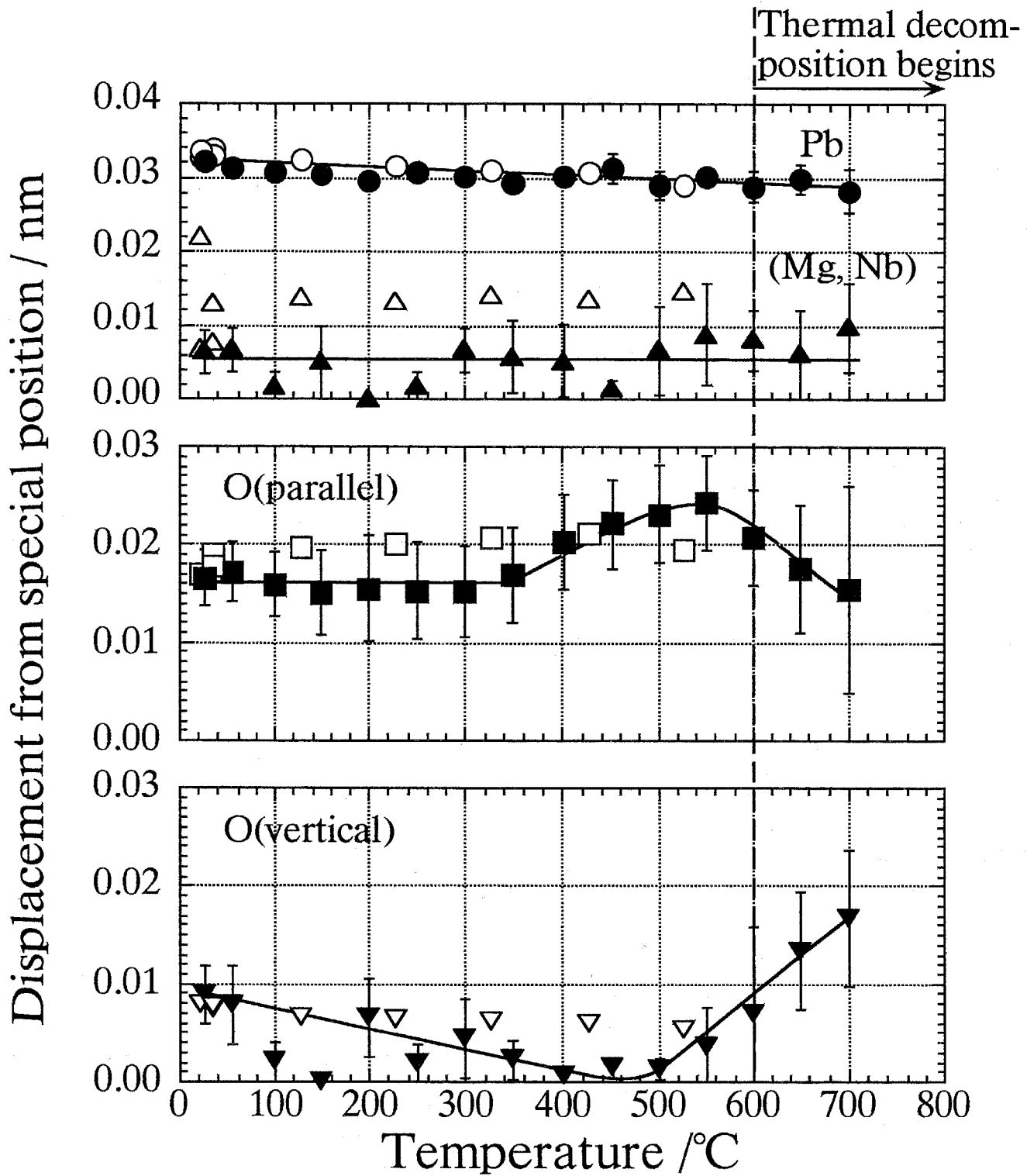


Figure 4-13 Relationship between the displacement from the special position of each constituent atom and temperature.

●▲■▼: This work, ○△□▽: Reported value [8, 12, 15].

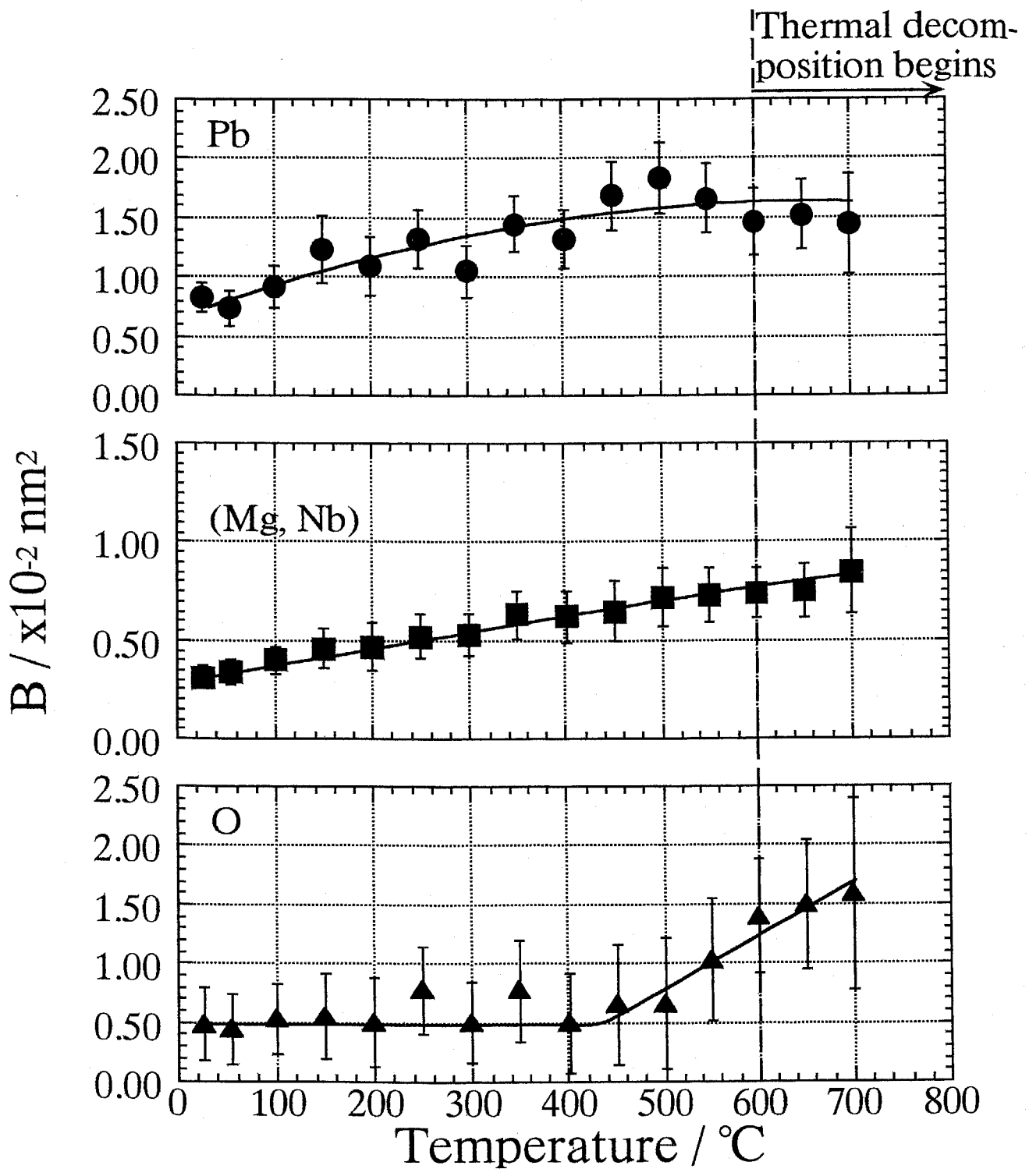


Figure 4-14 Relationship between B thermal parameters of each constituent atom and temperature.

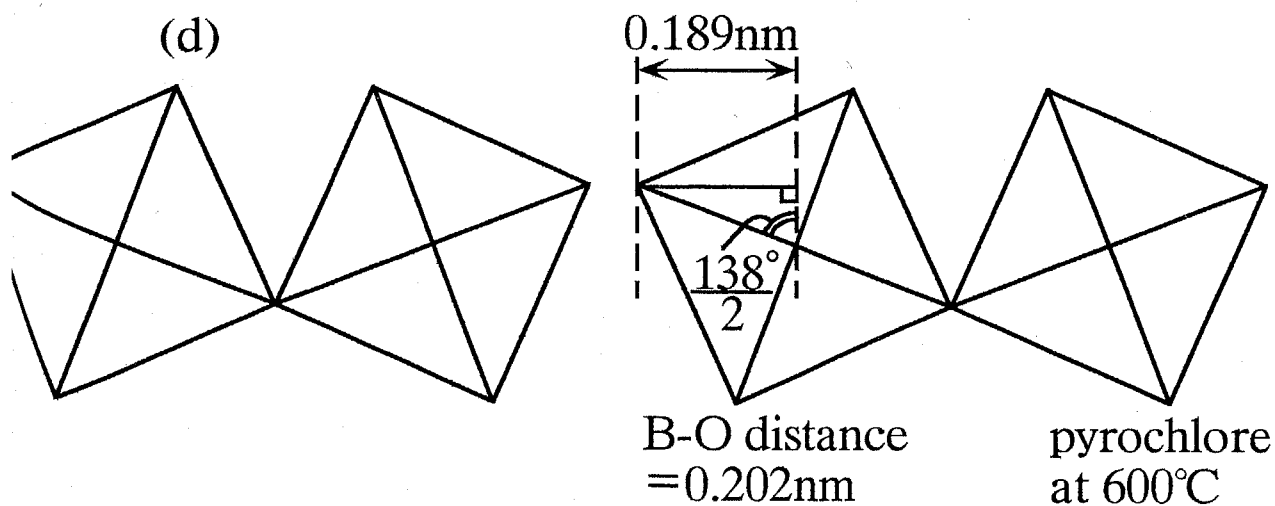
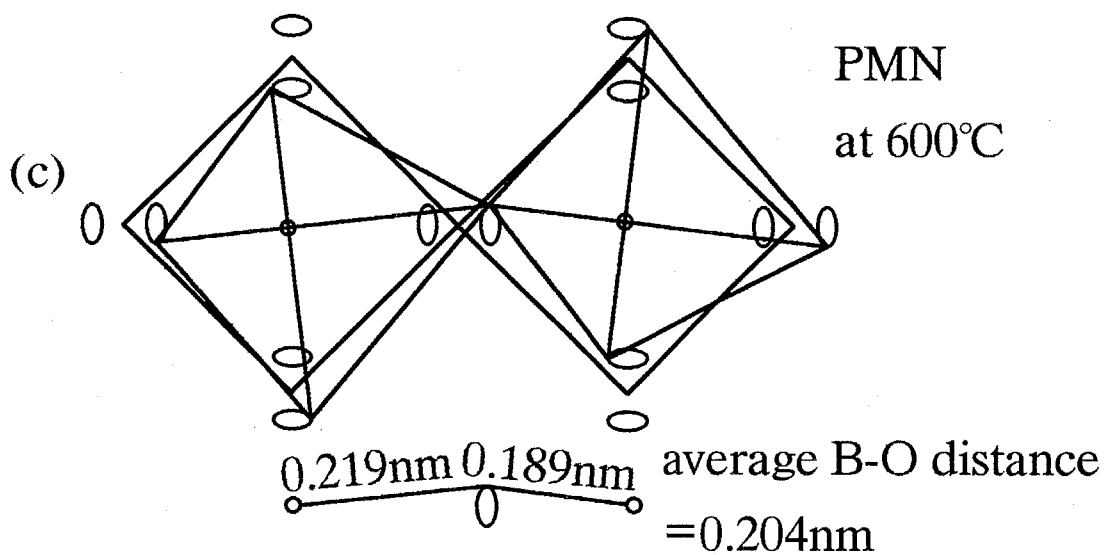
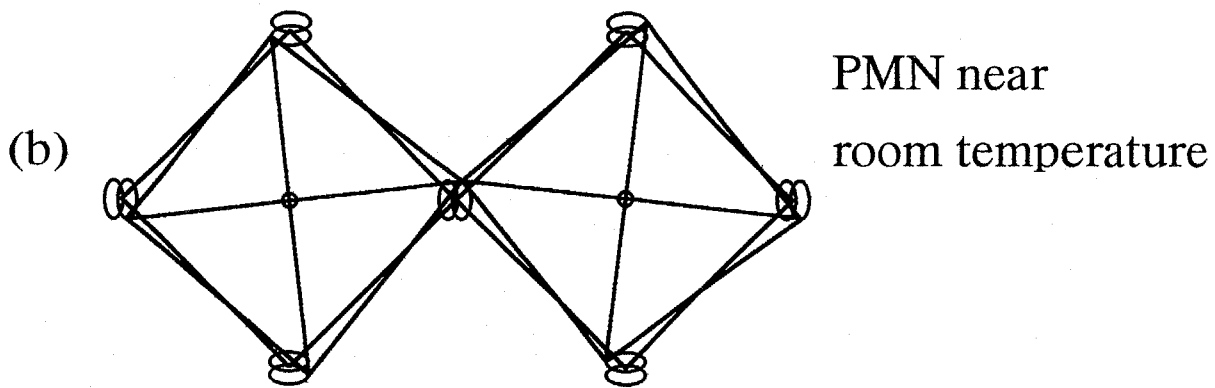
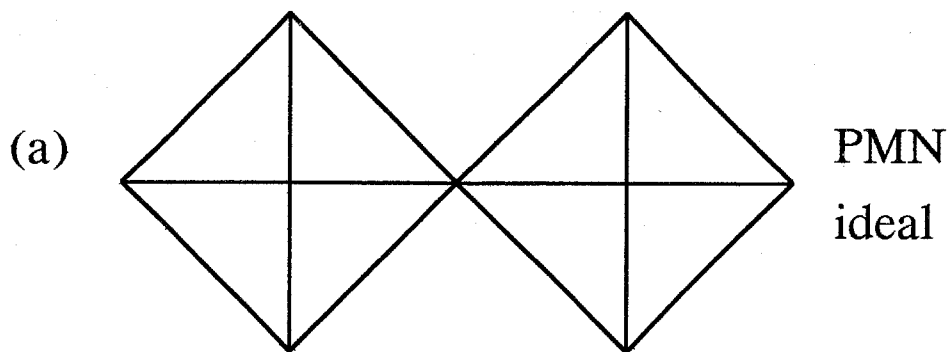


Figure 4-15 Schematic drawing of BO_6 octahedra linkage.

(a) PMN ideal, (b) PMN near room temperature, (c) PMN at 600°C,
(d) pyrochlore type compound at 600°C.

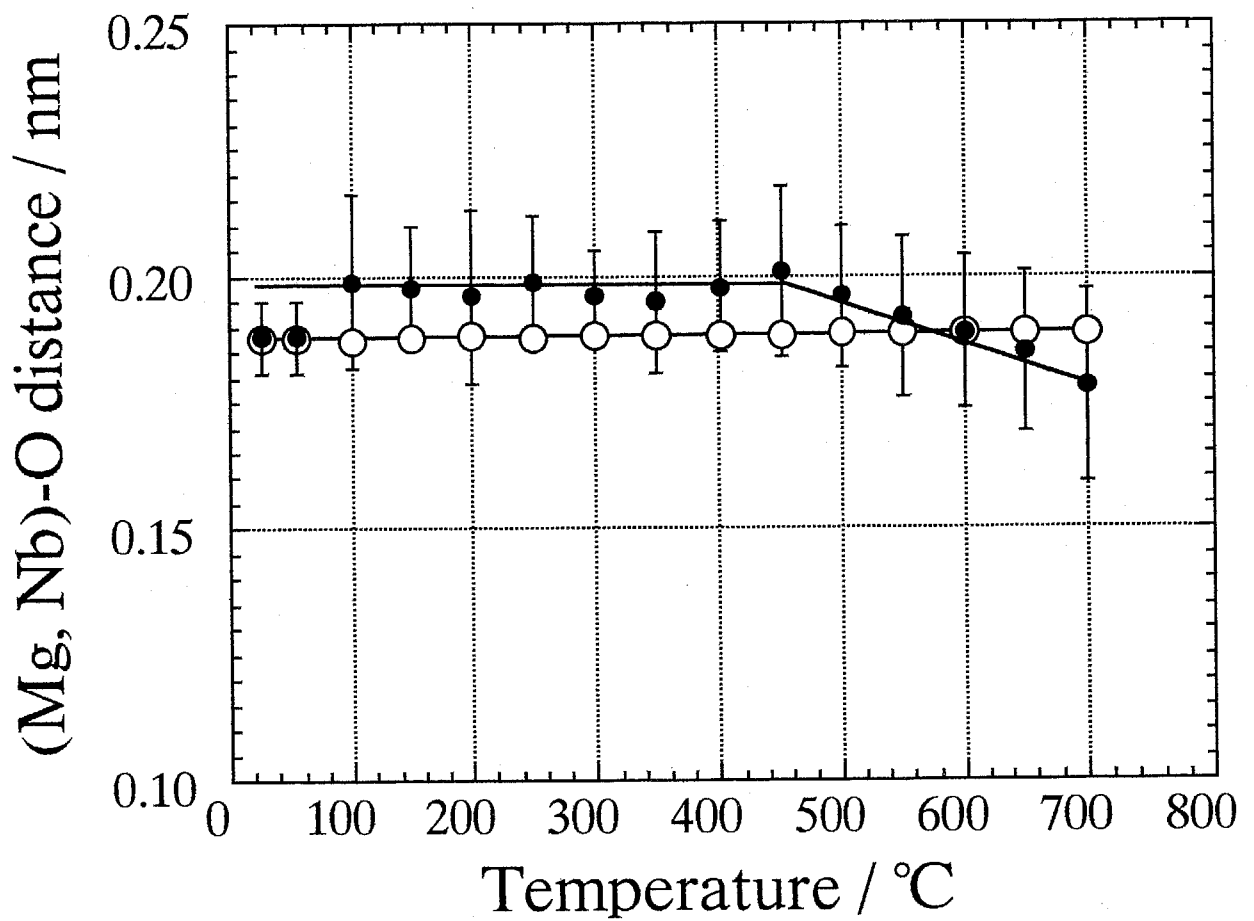
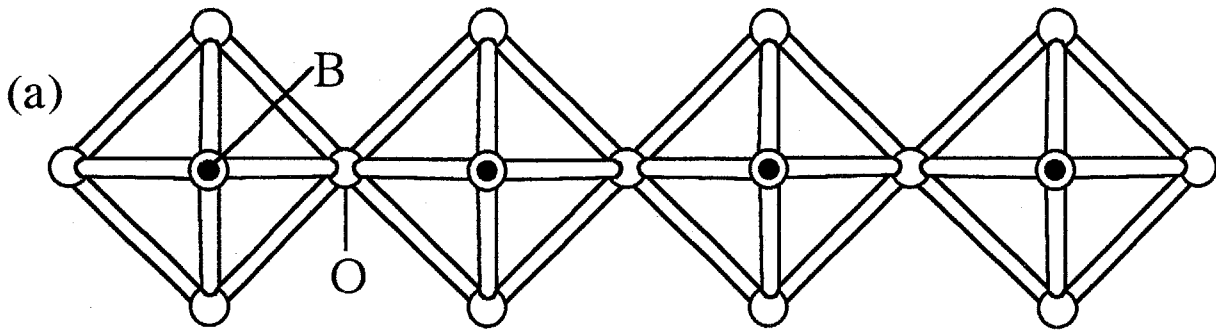
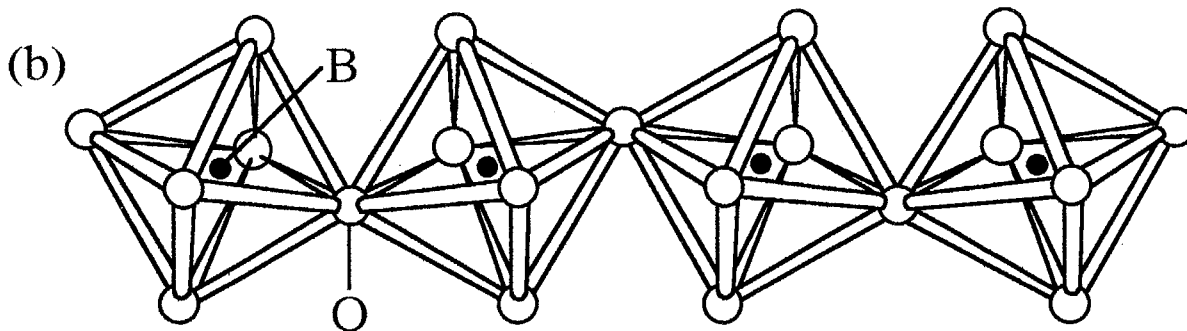


Figure 4-16 Change of short (Mg, Nb)-O distance in PMN (●) and the orthogonal projection of (Mg, Nb)-O distance along $\langle 110 \rangle$ direction of pyrochlore type compound (○) with temperature.



Perovskite along $\langle 100 \rangle$ direction

B-O-B angle = 180°



Pyrochlore along $\langle 110 \rangle$ direction

B-O-B angle $\doteq 138^\circ$

Figure 4-17 Schematic arrangement of BO_6 octahedra in perovskite and pyrochlore structure.

Table 4-1 Chemical analysis data of grown PMN single crystal.

ICP-AES (Cation ratio)		LECO's oxygen analyzer	
Sample weight 52mg		Sample weight 3.0mg	
Pb	73.8±0.6wt%	O	14.6±0.09wt%
Mg	2.83±0.02wt%		
Nb	23.4±0.12wt%		
Analytical Composition		Pb _{0.97} Mg _{0.32} Nb _{0.68} O ₃	

Table 4-2 Thickness of Regions (1) and (2) of samples shown in Figure 4-5(a), (b) and (c).

	Region (1)	Region (2)
(a)(100)	3.9 μ m	16.1 μ m
(b)(110)	4.1 μ m	17.5 μ m
(c)(111)	4.3 μ m	15.8 μ m

第5章 鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の安定性と生成条件

5-1 緒言

一般式 $Pb(B'B'')O_3$ を持つ多数の鉛を含むペロブスカイト型複酸化物が報告されている[1]が、これらはB'およびB''の陽イオンの組み合わせにより $Pb(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$, $Pb(B^{2+}_{1/2}B^{6+}_{1/2})O_3$, $Pb(B^{3+}_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$ および $Pb(B^{3+}_{2/3}B^{6+}_{1/3})O_3$ の4種類に分類できる。これらの多くが緩和型の強誘電体であるため、いろいろな元素の組み合わせに対して合成が試みられてきた。しかしながら、通常の固相法を用いた合成法では $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN)[1], $Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Pb(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Ni_{1/2}W_{1/2})O_3$, $Pb(Zn_{1/2}W_{1/2})O_3$, $Pb(Ca_{1/2}W_{1/2})O_3$, $Pb(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ および $Pb(Er_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ の報告例はない。このようにPZNのペロブスカイト型複酸化物は固相法による合成例はなく、また、ゾルゲル法を用いた報告も見られず[2]、この組成で試料合成を試みるとパイロクロア型複酸化物が主に生成する。しかしながら、PZNの場合、ペロブスカイト型複酸化物は高圧下[3, 4]では合成が可能であり、またPbOのフラックス中では単結晶として育成できる[5]。さらに、PZNはAサイトまたはBサイトの一部を他の元素で置換することによってもペロブスカイト型複酸化物が合成できるが、このとき単相を合成するのに必要と報告されている置換元素の種類ならびに量をTable 5-1に示す。なお、以下で、ペロブスカイト型複酸化物が生成することを“安定化する”と記述する。置換によってPZNが安定化される理由はこれまで、tolerance factorと電気陰性度の差 $(X_{A-O} + X_{B-O})/2$ を組み合わせで説明されてきた。すなわち、tolerance factorが大きく、また、電気陰性度の差が大きいとペロブスカイト型複酸化物が安定化されると用いて説明されてきた (Figure 5-1 ([9, 12, 13]))。tolerance factorは以下の式で計算される[14]。

$$t = \frac{\sqrt{2}(r_A + r_O)}{2(r_B + r_O)} \quad [5-1]$$

ここで、 r_A , r_B および r_O はそれぞれA, BおよびOサイトのイオン半径を表す。イオン半径にはShannon [15]の値を用いた。また、電気陰性度はPauling [16]の値を用いた。Figure 5-2はFigure 5-1にプロットされていない他の鉛を含むペロブスカイト型複酸化物および上述した、合成例が報告されていない化合物も含めて同様のプロットを行った結果を表す。Figure 5-2において白丸はペロブスカイト型複酸化物の合成が報告されている系であり、黒丸は固相法では報告例が見られない系である。この図から、 $Pb(Cd_{1/2}W_{1/2})O_3$ を除くとtolerance factorには明らかに0.945付近に下限があることがわかるものの、PZNは鉛を含むペロブスカイト型複酸化物のほぼ中央に位置し、PZNより小さい電気陰性度差ならびに

PZNより小さいtolerance factorを持つ化合物が存在することがわかる。このことから、Figure 5-2はPZNならびに一般式 $Pb(B'B'')O_3$ を持つ鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の安定性の説明には不十分であることがわかる。

PZN単結晶の熱安定性の研究はJangら[17]によって行われている。彼らはPZNを600~1350°Cの温度範囲で解放系でアニールすると熱分解してパイロクロア型複酸化物が生成することを報告しているが、我々はこれまでの研究[18-20]からPMNの場合には試料を高温の解放系でアニールするとPbOが揮散して熱分解し、パイロクロア型複酸化物が生成することを明らかにしている。このことからJangらの結果は、PZNの単結晶が本質的に熱的に不安定なためなのか、PMNと同様にPbOの揮発により分解したためなのかがはっきりしない。また、PZN単結晶が過剰のPbOのフラックス中で育成できる理由も明らかにされていない。

本章では一連の鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の中で最もペロブスカイト型複酸化物が不安定と考えられるPZNの熱安定性を調べることにより単結晶がPbOのフラックス中で育成できる理由を考察し、また、他の元素による一部置換によってペロブスカイト型複酸化物が安定化する機構を結晶化学的な観点から提案することを目的としている。さらに本章ではこれらの結果を通して一般式 $Pb(B'B'')O_3$ の式で表される鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の生成条件を結晶化学的に検討することを目的としている。

5-2 実験方法

5-2-1 PZN単結晶の育成

単結晶の育成方法は、モル比でPZN:PbO=1:2の割合に混合した試料を1150°Cから徐冷[21]した点冷却した点以外は4-2-2で述べたPMNの単結晶の育成方法と同様である。

5-2-2 焼結体試料の合成

本研究では試料焼成時におけるPbOの揮散を押さえるため、焼結体試料はすべてFigure 5-3に示した白金ルツボ中で焼成した。この白金ルツボは底部にPbOが充填しており、また、上部は白金板をのせて蓋をしているため、内部は各焼成温度における飽和蒸気で満たされる構造をしている。PZNの焼結体は出発原料としてPbO（和光純薬工業製、純度99%）、BaCO₃（和光純薬工業製、純度99%）、ZnO（和光純薬工業製、純度99.9%）およびNb₂O₅（三井金属工業製、純度99.9%）を用い、Figure 5-4に示した7種類の組成および $(Pb_{1-x}Bax)(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ の組成に対して、2段階で合成を試みた。まずZnOとNb₂O₅

の混合粉を1000°Cで6時間仮焼した後粉碎し、次にこの仮焼粉とPbO（およびBaCO₃）とを混合して850°Cで4時間仮焼した。仮焼粉は粉碎後ペレットに成形し、Figure 5-3に示した白金皿上にのせ900~1200°Cの温度範囲で3時間焼成した。なお、試料の混合はすべてエタノールを溶媒としてZrO₂のボールを用いて18時間行った。また、混合後のスラリーはロータリーエバポレータで乾燥させた。

なお、PZN単結晶、PMN単結晶についてもFigure 5-3に示した白金ルツボ中で1150°Cで2時間アニールし、熱安定性を検討した。

5-2-3 試料の評価

構成相、格子定数の測定は2-2-2節と同様である。ペロブスカイト型複酸化物の、パイロクロア型複酸化物に対する相対的な生成割合はそれぞれの最強線である(110)および(222)の回折強度を用いて以下の式を用いて算出した。

$$\text{(Perovskite\%)} = \frac{I_{\text{perovskite}}}{I_{\text{perovskite}} + I_{\text{pyrochlore}}} \times 100 \quad [5-2]$$

また、微構造はSEM（日本電子製、JSM T-200）を用いて観察した。

5-3 結果と考察

5-3-1 PZNの熱安定性

Figure 5-4に示した各組成に対して合成を試みたが、いずれの試料でも900~1200°Cの温度範囲ではペロブスカイト型複酸化物はまったく生成しなかった。Figure 5-5(a)および(b)はそれぞれアニール前および1150°CのPbOの飽和蒸気中で2時間アニール後のPZN単結晶のSEM写真を示す。この写真から、PZN単結晶は熱処理により微小な粉末状の結晶に変化したことがわかる。アニール後の構成相はパイロクロア型複酸化物、ZnO、PbOおよび微量のPZNであった。比較のため同様の実験をPMNの単結晶を用いて行った。Figure 5-5(c)はアニール前、5-5(d)はアニール後のSEM写真であるが、これから、PMNの場合、PbOの飽和蒸気中における熱処理で形態は全く変化しないことがわかる。また、熱処理後の構成相はPMNの単相であり、熱処理の前後で全く変化しなかった。この結果は、PMNはPbOの飽和蒸気中で安定であるが、PZNは不安定であることを示す。しかしながら、PZNは過剰なPbOのフラックス中からは単結晶としての育成が可能である。これらの実験事実からPb-Zn-Nb-O系では高温における安定相はパイロクロア型複酸化物であり、ペロブスカイト型のPZNは不安定相であると結論できる。PZNが不安定相として融液中から析出す

る原因としてはオストワルドの段階則[22]が成立しているものと考えられる。一般的に融液からの結晶の生成には過冷却状態が必要であるため、結晶成長は非平衡反応である。オストワルドの段階則は、過冷却状態にある液相が相転移して固相が析出する際に析出する相に何種類かの可能性がある場合、実際に析出する相は自由エネルギー的に最も安定な相ではなく、過冷却状態の液相からの自由エネルギー差が最も小さくなる相であるという法則である。Figure 5-6はオストワルドの段階則をPb-Zn-Nb-O系に適用して推定した自由エネルギーの温度依存性の模式図である。この図は融液の自由エネルギーは高温から太線に沿って移動し、融点以下で過冷却状態になり、過冷却度が十分に大きくなる温度で自由エネルギー差が小さい固相、すなわちPZNに転移すると推定して作成したものである。この仮定を用いるとPZNの単結晶がPbOの揮発を押さえた環境でも分解してパイロクロア型複酸化物に変化した事実の説明が可能となる。Figure 5-6に示した自由エネルギーの温度変化はPZNとパイロクロア型複酸化物の融点のデータを用いれば確認できるが、これまでの研究ではこれらの融点は報告されていない。

5-3-2 部分置換によるPZNの安定化機構

Figure 5-7は $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ の格子定数ならびにPerovskite%のBa置換量 X との関係とを表す。この図における $X=0$ の組成における格子定数の値、すなわち()内の値は単結晶粉末の値である。また、この図にはNomuraら[6]によって報告された格子定数の組成依存性も比較のためプロットした。本研究とNomuraらの違いは、本研究では試料の合成はPbOの飽和蒸気圧中で行ったのに対して、Nomuraらは通常の固相法で合成している点である。これら2つの方法を比べると、格子定数にはほとんど違いが見られないが、ペロブスカイト型複酸化物の単相を得るのに必要なBa置換量の最小値については、Nomuraらは15mol%と報告しているが、本研究では10mol%で十分であることがわかった。このことは、PZNの安定化に必要な置換元素の最低量は実験の条件によって変化することを表し、実際には10mol%以下の置換量で安定化できる可能性があることを示唆していると考えられる。以下の考察ではAサイト置換によってPZNを安定化する際に必要な置換量の最低量を結晶化学的に考察した。

Pb^{2+} イオンは孤立電子対を持っているため球状ではなく、Figure 3-5に示したような突起物を持っている形状をしていると考えられている[23]。第3章ならびに第4章で述べたように Pb^{2+} イオンを含む立方晶のパイロクロア型複酸化物の場合、8bサイトのOイオンの半分が欠損しているために Pb^{2+} イオンの隣に大きな空隙が存在し、孤立電子対の突起は

この空隙に収納されていると考えられている[24]。一方、ペロブスカイト型構造の模式図 (Figure 5-8)を見ると中心のAサイトイオンの周囲では、 $\langle 100 \rangle$ 方向に比較的大きい空隙が見られる。このことから、 Pb^{2+} イオンの持つ孤立電子対の突起はこの空隙に収納されている可能性が高い。ここで、代表的なペロブスカイト型複酸化物である PbZrO_3 (PZ)および PbTiO_3 (PT)に対して報告されている Pb^{2+} イオンの変位方向ならびに変位量を検討する。Figure 5-9はSawaguchiら[25]が報告しているPZの模式図である。図中の矢印は Pb^{2+} イオンの中心からのずれを表すが、これから、すべての Pb^{2+} イオンはa軸に沿って変位し、その方向は一層ごとに逆になっていることがわかる。Figure 5-10はShiraneら[26]によって報告されたPTの構造の模式図である。この図から Pb^{2+} および Ti^{4+} イオンは正方晶の BaTiO_3 (BT)と同様に理想的な立方晶のペロブスカイトの原子位置からc軸方向にシフトしていることがわかる。BT[27]とPTで変位量を比較すると、 Ti^{4+} はそれぞれ0.006nm[31]および0.030nm, Ba^{2+} は0nm, Pb^{2+} は0.047nmであり、PTの場合、特に Pb^{2+} の変位量が大きいことがわかる。このようにPZ、PTともに Pb^{2+} イオンは $\langle 100 \rangle$ 方向に大きく集団変位しているが、これは孤立電子対の立体障害効果を減少させるためであると考えられる。すなわち、ペロブスカイト型構造の場合孤立電子対は $\langle 100 \rangle$ 方向に伸びると考えられる。

次にPZNの Pb^{2+} イオンの一部を Ba^{2+} や K^+ などの球形の電子配置をもつイオンで置換した際の効果について考察する。もし、1つの Pb^{2+} イオンを球形のイオンで置換した場合、その球形のイオンのまわりでは立体障害効果が存在しない。このため、この球形のイオンの第一近接（原子間距離a, aは格子定数）の6個の Pb^{2+} イオンの孤立電子対はFigure 5-11に示したように球形イオンの方向に収納されることが考えられる。第二近接（原子間距離 $\sqrt{2}a$ ）の12個の Pb^{2+} イオンに対しては孤立電子対の収容可能な方向はFigure 5-11に示したハッチをかけた2方向が存在すると考えられる。同様に第三近接（原子間距離 $\sqrt{3}a$ ）の8個の Pb^{2+} イオンに対しては孤立電子対の収容可能な方向は3方向が存在すると考えられる。したがって、各稜の長さが2aである8倍のペロブスカイトの格子について立体障害効果なしに収容可能と考えられる孤立電子対の期待値は以下の式で見積もることができる。

$$6 \times 1 + 12 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{3} = 14.7$$

考えている格子中には26個の Pb^{2+} イオンが存在するため、すべての孤立電子対を立体障害効果が無いように収容するためにはもう1個の球形イオンが必要である。このように考

察すると、球形イオンの最低量は

$$\frac{2}{27} \times 100 = 7.4(\%)$$

と考えられる。実際PZNのペロブスカイト型複酸化物はBa²⁺やK⁺で置換すると安定化するが、そのときの必要量はBa²⁺については10%（本研究）およびK⁺については8%[11]であり、この考察とよく一致する。また、逆に孤立電子対が安定に収納できない場合には孤立電子対とZn²⁺イオンとの間で相互作用が生じるためにペロブスカイト型が不安定になりやすいと考えられる。

Table 5-1に示したようにPZNはAサイト置換だけでなく、Bサイト置換によっても安定化される。しかし、Ti⁴⁺やZr⁴⁺で置換する場合には50mol%以上の置換量が必要であり、この置換量はAサイト置換の場合よりかなり大きい。このことはBサイト置換の場合には孤立電子対の収納が安定に行うことができないことを反映しており、ペロブスカイト型複酸化物の生成は置換によって安定化されたと考えるよりもむしろPTやPZとの固溶体ができたためと考えられる。

5-3-3 一般式Pb(B'Bⁿ)O₃を持つペロブスカイト型複酸化物の生成条件の再検討

本章の緒言で述べたように、これまで鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の生成条件はtolerance factorと電気陰性度の組み合わせで議論されてきた。しかしながら、この説明は必ずしも十分ではない。そこで本研究ではBサイトイオンの電荷の組み合わせに注目してこれまで提案されてきた分類の再検討を試みた。鉛を含むペロブスカイト型複酸化物を電荷の組み合わせで分類するとPb(B²⁺_{1/3}B⁵⁺_{2/3})O₃, Pb(B³⁺_{1/2}B⁵⁺_{1/2})O₃, Pb(B²⁺_{1/2}B⁶⁺_{1/2})O₃およびPb(B³⁺_{2/3}B⁶⁺_{1/3})O₃の4種類に分けられる。緩和型の誘電体の場合、B⁵⁺およびB⁶⁺イオンは事実上Nb⁵⁺(Ta⁵⁺)およびW⁶⁺に限られるので、以降の議論はこれらのイオンについて進めることにする。Table 5-2は各電荷の組み合わせに対してtolerance factorとペロブスカイト型複酸化物の生成の有無を整理したものである。これから、Pb(B³⁺_{1/2}B⁵⁺_{1/2})O₃型についてはその生成条件は単純にtolerance factor, すなわち幾何学的な条件で整理可能と考えられるのに対して、Pb(B²⁺_{1/3}B⁵⁺_{2/3})O₃, Pb(B²⁺_{1/2}B⁶⁺_{1/2})O₃型についてはtolerance factorのみではその生成条件は整理できないことがわかる。なお、Pb(B³⁺_{2/3}B⁶⁺_{1/3})O₃型については該当する化合物がPb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃しか存在しないため、これがtolerance factorのみで整理することが可能かどうかの判断は難しい。ここで、ペロブスカイト型複酸化物の生成条件がtolerance factorのみで整理が可能かどうかについてはBサイトを占有する2種類の陽イオ

ン (B'およびB'') の電荷の差が関与していると考えられる。すなわち、電荷の差が2と最小である $\text{Pb}(\text{B}^{3+1/2}\text{B}^{5+1/2})\text{O}_3$ の場合にはその生成条件はtolerance factorによって整理が可能と考えられるが、電荷の差が3および4と大きい $\text{Pb}(\text{B}^{2+1/3}\text{B}^{5+2/3})\text{O}_3$ や $\text{Pb}(\text{B}^{2+1/2}\text{B}^{6+1/2})\text{O}_3$ の場合には幾何学的な条件以外の要因も加味する必要があると考えられる。これはB'とB''の電荷の差が大きくなるとペロブスカイト型構造のBサイト副格子にB'イオンが入る場合とB''イオンが入る場合でポテンシャルの差が増大し、ポテンシャルが浅い場合には酸素イオンとの結合が弱くなり、共有結合性の高い Pb^{2+} イオンの持つ孤立電子対との間で相互作用が強くなるためと考えられる。そこで、既往の研究で議論されてきたように電気陰性度が重要になると考えられる。電気陰性度の値としてはこれまでPauling[16]の値が広く用いられてきたが、この値は中性の原子について求められたものであり、原子価に対する考慮がなされていない。そこで本研究では原子価についても考慮をしているMartynovら[30]の報告している電気陰性度の値を採用した。Table 5-3は $\text{Pb}(\text{B}^{2+1/3}\text{Nb}^{5+2/3})\text{O}_3$ ならびに $\text{Pb}(\text{B}^{2+1/2}\text{W}^{6+1/2})\text{O}_3$ に対して B^{2+} イオンと酸素との電気陰性度の差でペロブスカイト型複酸化物の生成の有無を整理したものである。この表から電気陰性度の差が小さい場合にはペロブスカイト型複酸化物が生成しないこと、また、この傾向はB'とB''イオンの電荷の差が大きいほど著しくなることがわかり、上記の考察を支持することがわかる。

このように考えると、PZNのBサイトを Ti^{4+} や Zr^{4+} で置換した場合にペロブスカイト型複酸化物が安定化される原因として、2価(Zn^{2+})と5価(Nb^{5+})と異なる電荷を持つ陽イオンのみがBサイトを占有する環境では2種類の陽イオンの間でポテンシャルの差が大きすぎるが、4価のイオンを導入することにより2価と4価および5価と4価のように電荷の差が小さくなるためであると考えられる。

5-4 まとめ

本章では一連の鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の中で最もペロブスカイト型複酸化物が不安定と考えられるPZNの熱安定性を調べることにより単結晶が PbO のフラックス中で育成できる理由を考察し、また、他の元素による一部置換によってペロブスカイト型複酸化物が安定化する機構を結晶化学的な観点から提案した。また、本章ではこれらの結果を通して一般式 $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ の式で表される鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の生成条件を結晶化学的に検討し、以下のことを明らかにした。

① PbO の揮散を押さえるため、 PbO の飽和蒸気圧中でPZNおよびPMNの単結晶をアニールしたところPMNについては形状ならびに相は全く変化しなかったが、PZNは微細な粉末状

に変化し、構成相はパイロクロア型複酸化物、ZnOおよびPbOに分解した。このことからPZNは不安定相であることがわかった。

②PZNの単結晶がPbOのフラックス中からは育成できが、これが不安定相となる原因は結晶の育成時にオストワルドの段階則を用いて説明される。

③Aサイトの部分置換によりPZNのペロブスカイト型複酸化物が安定化される理由を Pb^{2+} イオンの持つ孤立電子対の立体障害効果に注目して結晶化学的に考察した。 Pb^{2+} イオンを立体障害のない球状のイオンで置換した際に安定に収容される孤立電子対の期待値から推定したPZNの安定化に必要な置換量の最小値は、実際にPZNの安定化に必要な置換量と一致する。

④一般式 $Pb(B'B'')O_3$ を持つペロブスカイト型複酸化物の生成の有無をB'およびB''イオンの電荷の組み合わせによって分類し、既往の研究で報告されている生成条件の再検討を行った。その結果B'とB''イオンの電荷の差が小さい場合にはその生成条件はtolerance factorのみで決定されるが、電荷の差が大きい場合には価数の小さいB'イオンと酸素イオンとの間の電気陰性度差が大きいという条件が必要であると考えられた。これは、電荷の差が大きくなるとBサイトにB'イオンが入る場合とB''イオンが入る場合でポテンシャルの差が大きくなるため、価数が小さく、浅いポテンシャルを持つB'イオンのイオン性が低い場合には共有性が高い Pb^{2+} イオンと相互作用が大きくなりペロブスカイト型構造が不安定になるためと考えた。

第5章参考文献

- [1] Landolt Bornstein, Ferroelectrics and Related Substances, New Series, Vol. 16, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981)
- [2] J. M. Hayes, T. R. Gururaja, G. L. Geoffroy and L. E. Cross, Mater. Lett., 5 396 (1987)
- [3] Y. Matsuo, H. Sasaki, S. Hayakawa, F. Kanamaru and M. Koizumi, J. Am. Ceram. Soc., 52 516 (1969)
- [4] T. Fujiu, A. Tanaka, K. Muramatsu and T. Takenaka, Ceramic Transactions, 4 509 (1991)
- [5] V. A. Bokov and I. E. Myl'nikova, Soviet Physics Solid State, 2 2428 (1961)
- [6] S. Nomura and H. Arima, Jpn. J. Appl. Phys., 11 358 (1972)
- [7] M. Yonezawa, K. Doi, S. Nanamatsu, N. Tsuboi, M. Takahashi and S. Nomura, Funtai oyobi Funmatsu Yakin, 16 253 (1969)
- [8] S. Nomura, M. Yonezawa, K. Doi, S. Nanamatsu, N. Tsuboi and M. Takahashi, NEC Research and Development, 29 15 (1973)
- [9] A. Halliyal, U. Kumar, R. E. Newnham and L. E. Cross, Am. Ceram. Soc. Bull., 66 671 (1987)
- [10] J. R. Belsick, A. Halliyal, U. Kumar and R. E. Newnham, Am. Ceram. Soc. Bull., 66 664 (1987)
- [11] F. Kojima and S. Nomura., Jpn. J. Appl. Phys., 14 1255 (1975)
- [12] O. Furukawa, Y. Yamashita, M. Harata, T. Takahashi and K. Inagaki, Jpn. J. Appl. Phys., 24 [Suppl. 24-3] 96 (1985)
- [13] A. Halliyal, T. R. Gururaja, U. Kumar and A. Safari, IEEE 6th International Symposium on Application of Ferroelectrics, 437 (1986)
- [14] V. M. Goldshmidt, Schrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo 1: Matemat. Naturvid. Klasse No. 2 (1926)
- [15] R. D. Shannon, Acta Cryst., A32 751 (1976)
- [16] L. Pauling; in The Nature of Chemical Bonds. Cornell University Press, Cornell, New York, 1960
- [17] H. M. Jang, S. H. Oh and J. H. Moon, J. Am. Ceram. Soc., 75 82 (1992)
- [18] B. H. Kim, O. Sakurai and N. Mizutani, Proc. 4th Fall Meeting the Ceram. Soc. Jpn. (in Japanese) pp.290 (1991)

- [19] N. Wakiya, N. Ishizawa, A. Saiki, K. Shinozaki and N. Mizutani,
Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 14B 1695 (1994)
- [20] N. Wakiya, N. Ishizawa, A. Saiki, K. Shinozaki and N. Mizutani,
J. Ceram. Soc. Jpn., 102 8 (1994)
- [21] Y. Yokomizo, T. Takahashi and S. Nomura, J. Phys. Soc. Jpn., 28 1278 (1970)
- [22] W. Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, Leipzig (1896-1902)
- [23] C. Cascales and I. Rasines, Mat. Res. Bull., 20 1359 (1985)
- [24] N. Wakiya, A. Saiki, N. Ishizawa, K. Shinozaki and N. Mizutani,
Mat. Res. Bull., 28 137 (1993)
- [25] Sawaguchi, Maniwa and Hosono, Phys. Rev., 83 1078 (1951)
- [26] G. Shirane, R. Pepinski and B. C. Frazer, Acta. Cryst., 9 131 (1956)
- [27] W. Kaenzig, Helv. Phys. Acta, 24 175 (1951)
- [28] W. Van Gool and A. G. Piken, J. Mater. Sci., 4 95 (1969)
- [29] K. Kato, FORTRAN 77 program to calculate electrostatic site potentials and
Madelung energies of ionic crystals by Fourier method (1991)
- [30] A. I. Martynov and S. S. Batsanov, Russ. J. Inorg. Chem., 25 1737 (1980)

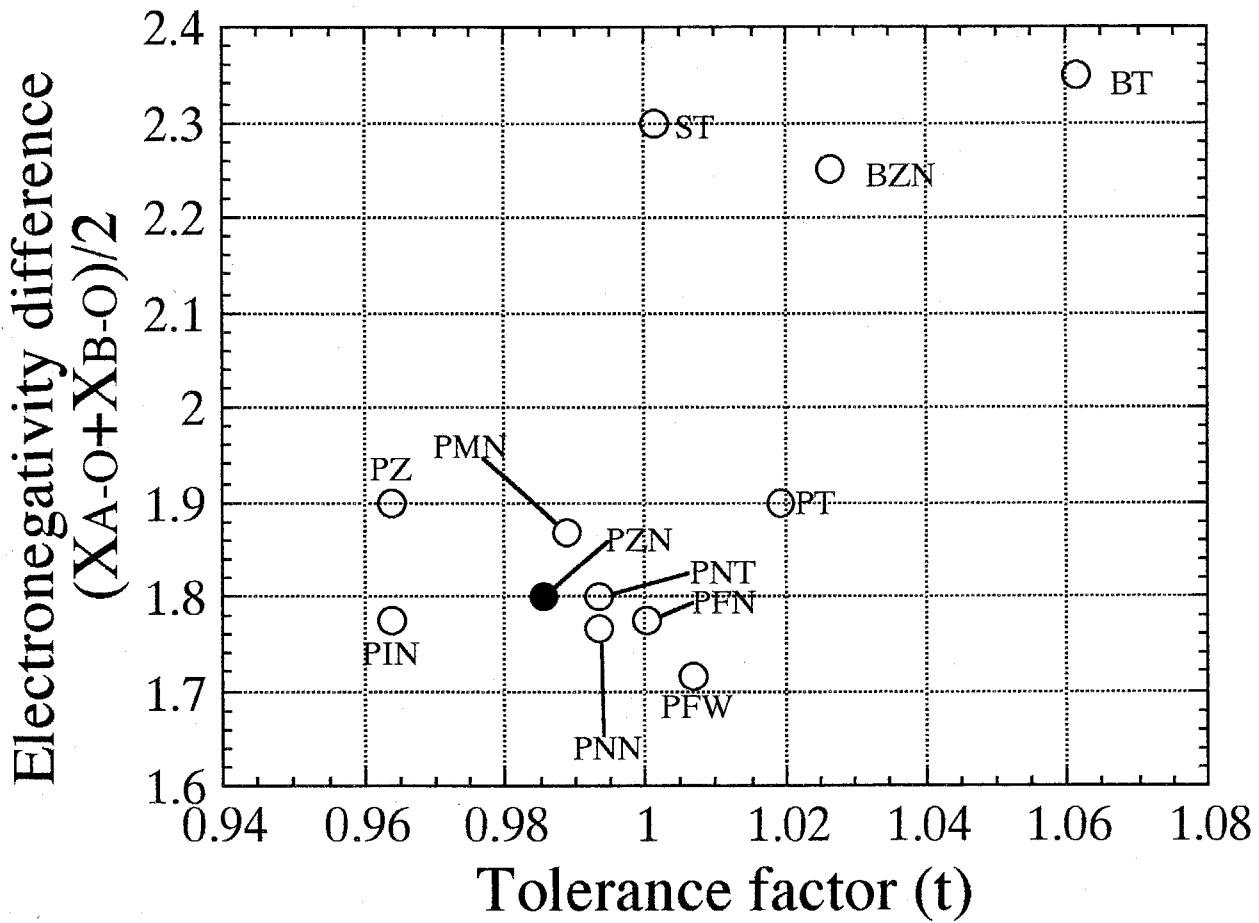


Figure 5-1 Relationship between electronegativity difference and tolerance factor (t) (after Halliyal et al. [9]).

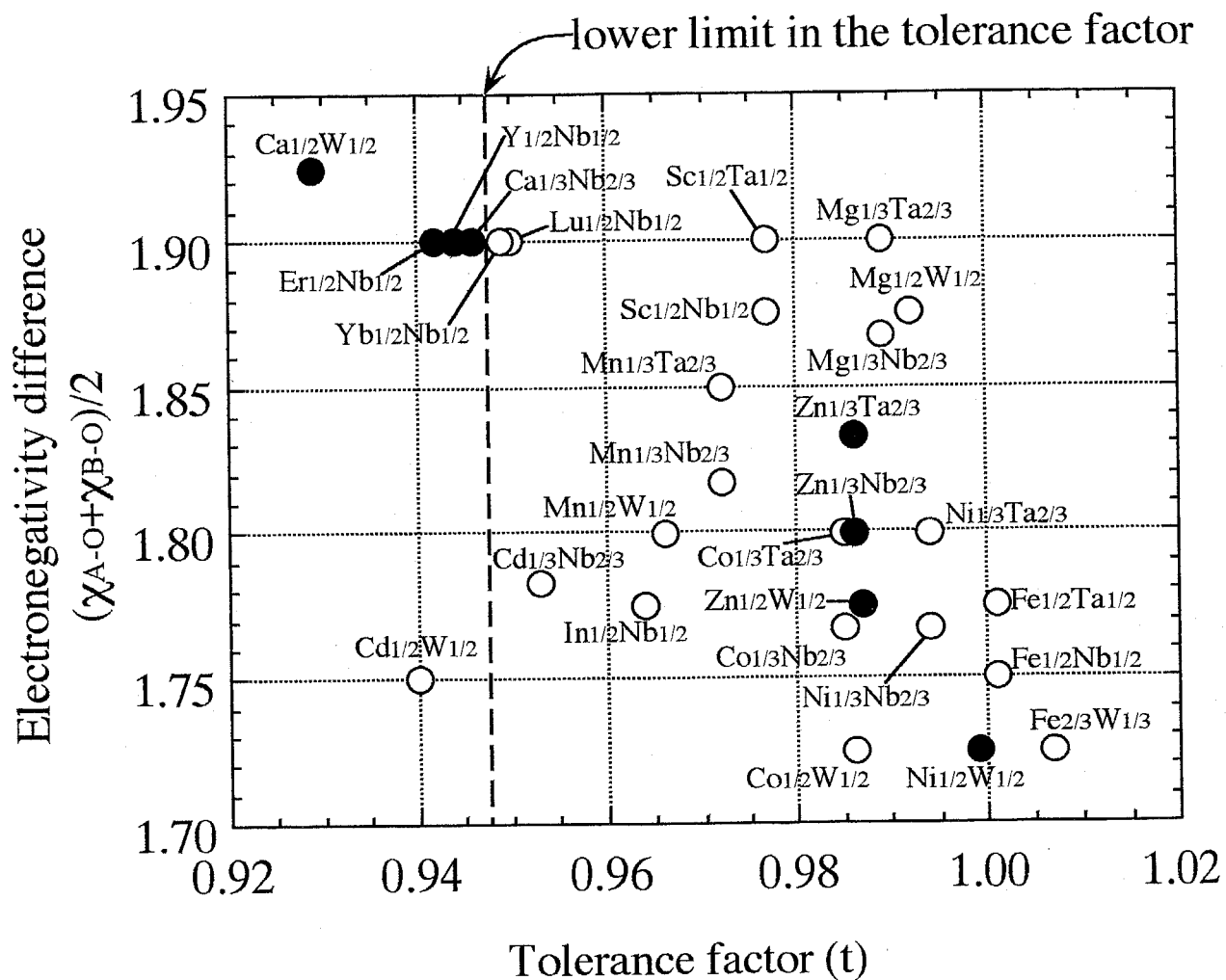


Figure 5-2 Plot of electronegativity (Pauling(16)) difference with tolerance factor in $Pb(B'B'')O_3$.

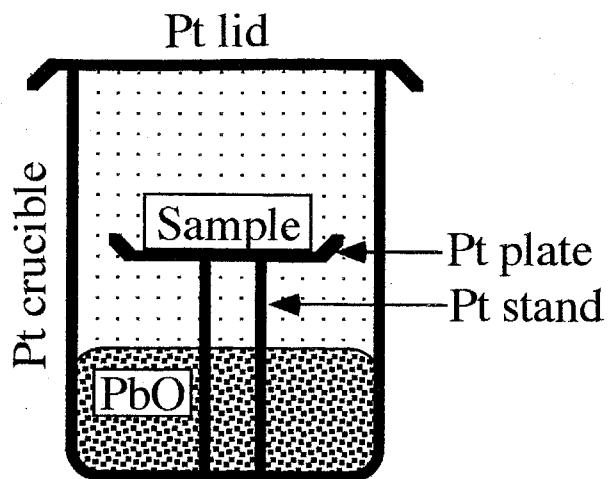


Figure 5-3 Schematic drawing of apparatus in which samples were heated in saturated PbO vapor.

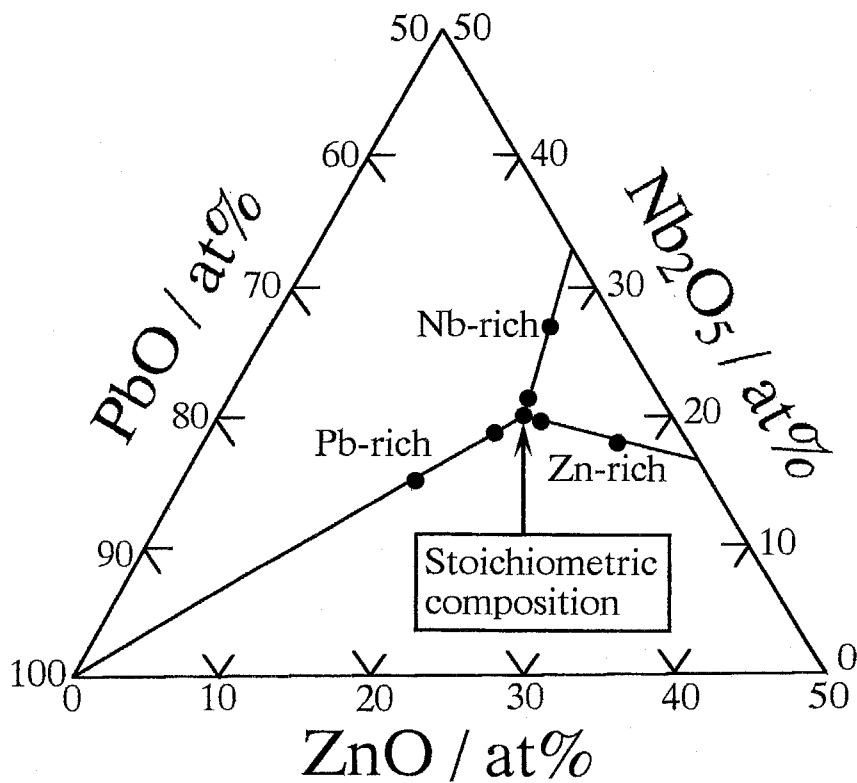


Figure 5-4 Compositions of prepared samples.

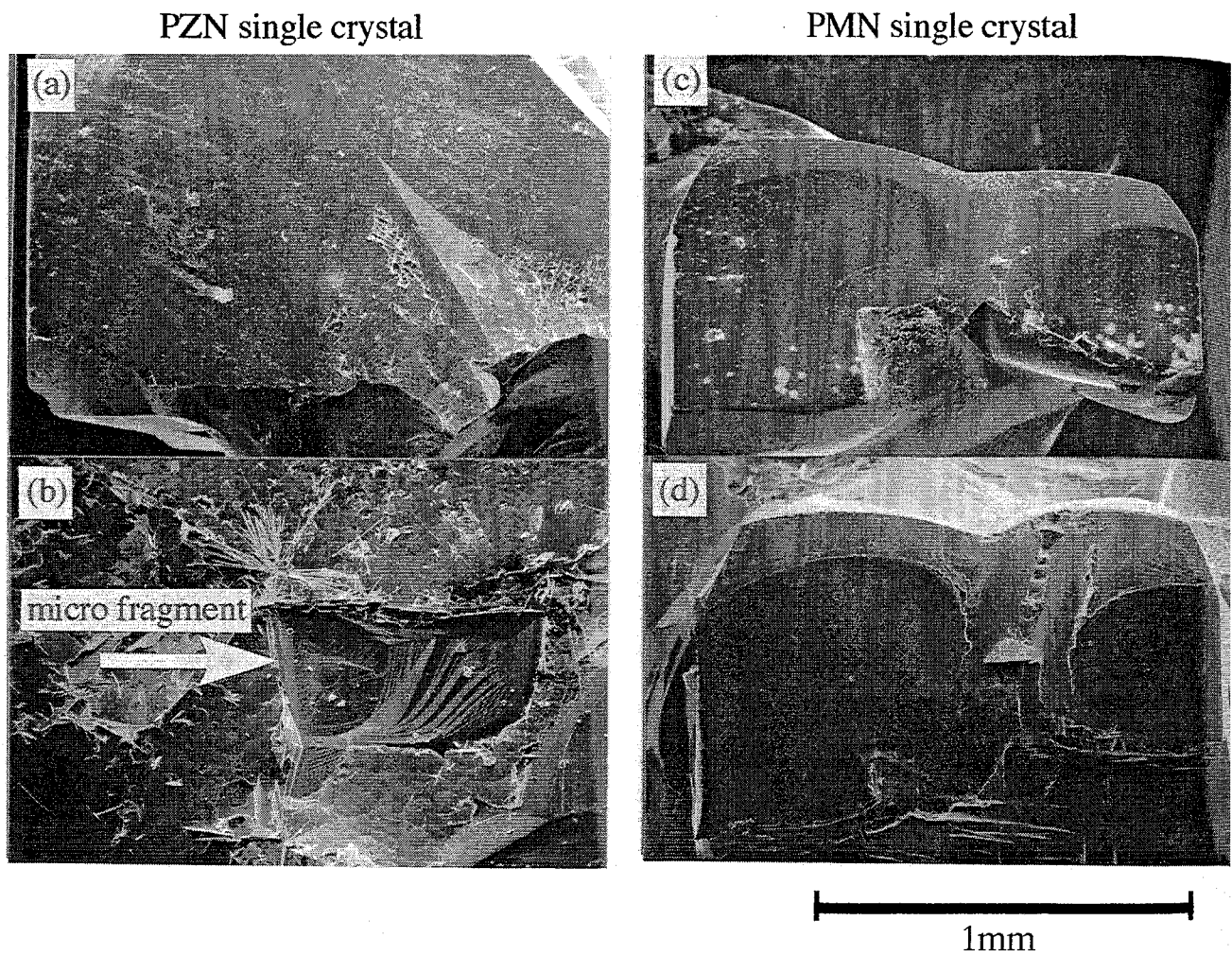


Figure 5-5 Scanning electron micrographs of PZN single crystal before (a) and after annealed (b), and that of PMN single crystal before (c) and after annealed (d) in the saturated PbO vapor at 1150°C for 2h.

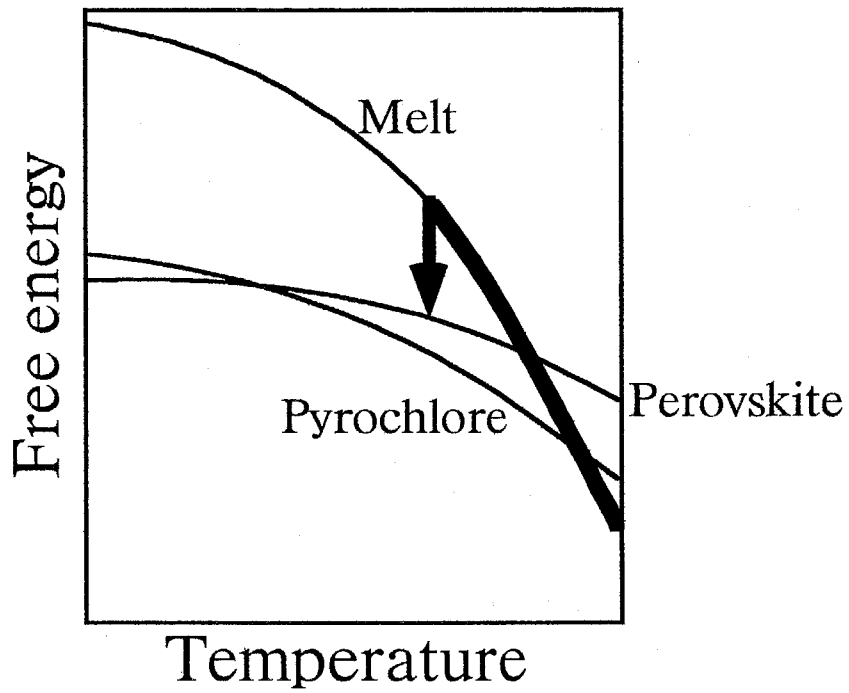


Figure 5-6 Estimated relationship between free energy and temperature in PZN.

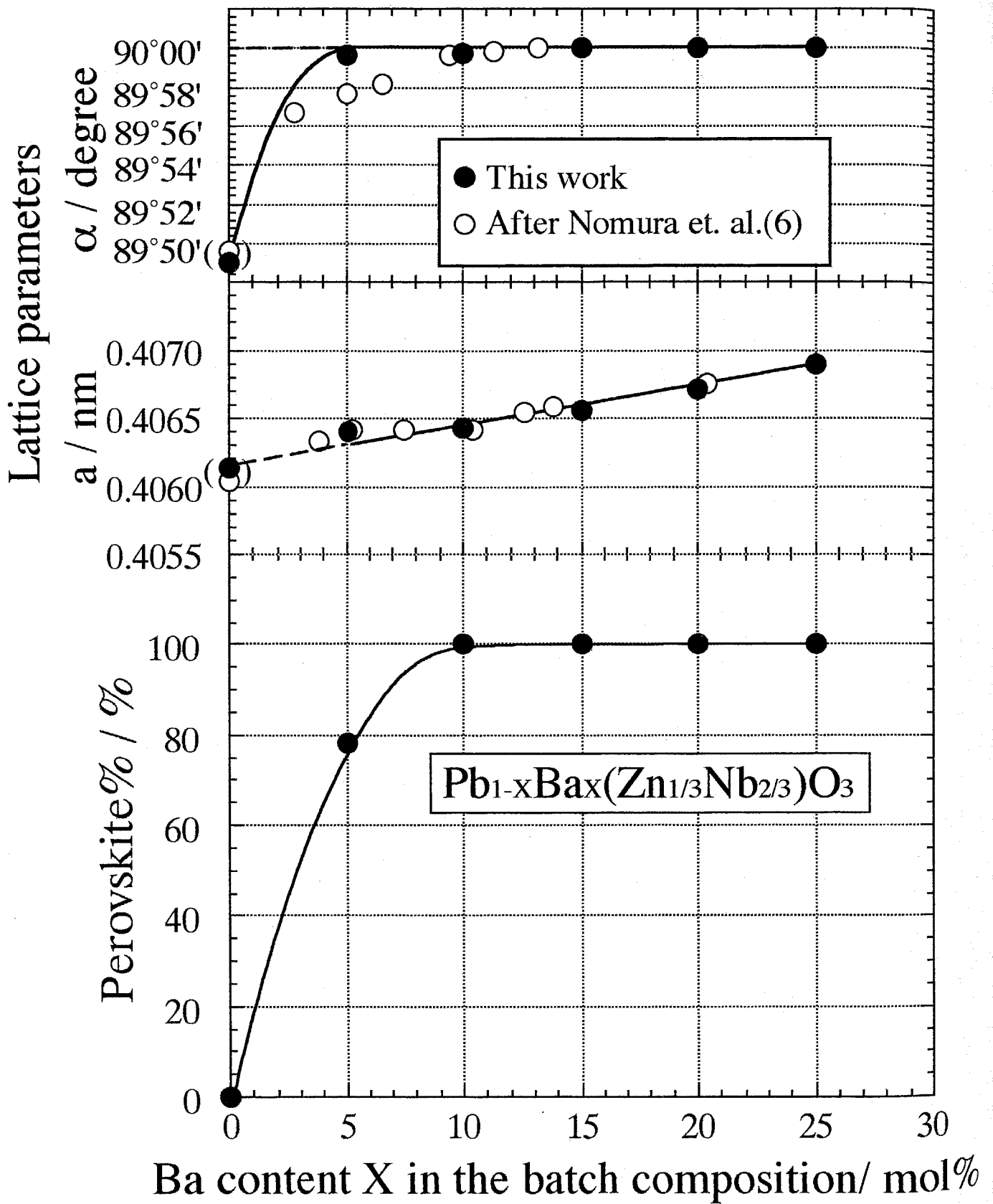


Figure 5-7 Change of lattice parameters and XRD intensities of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ with Ba content X in the batch composition.

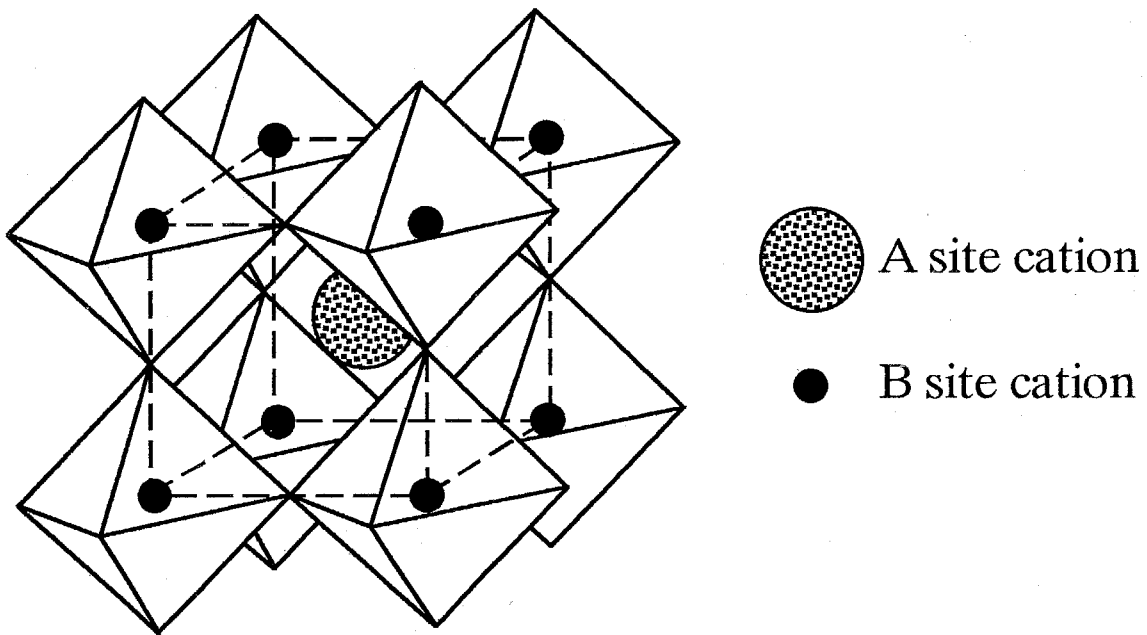


Figure 5-8 Schematic drawing of perovskite structure.

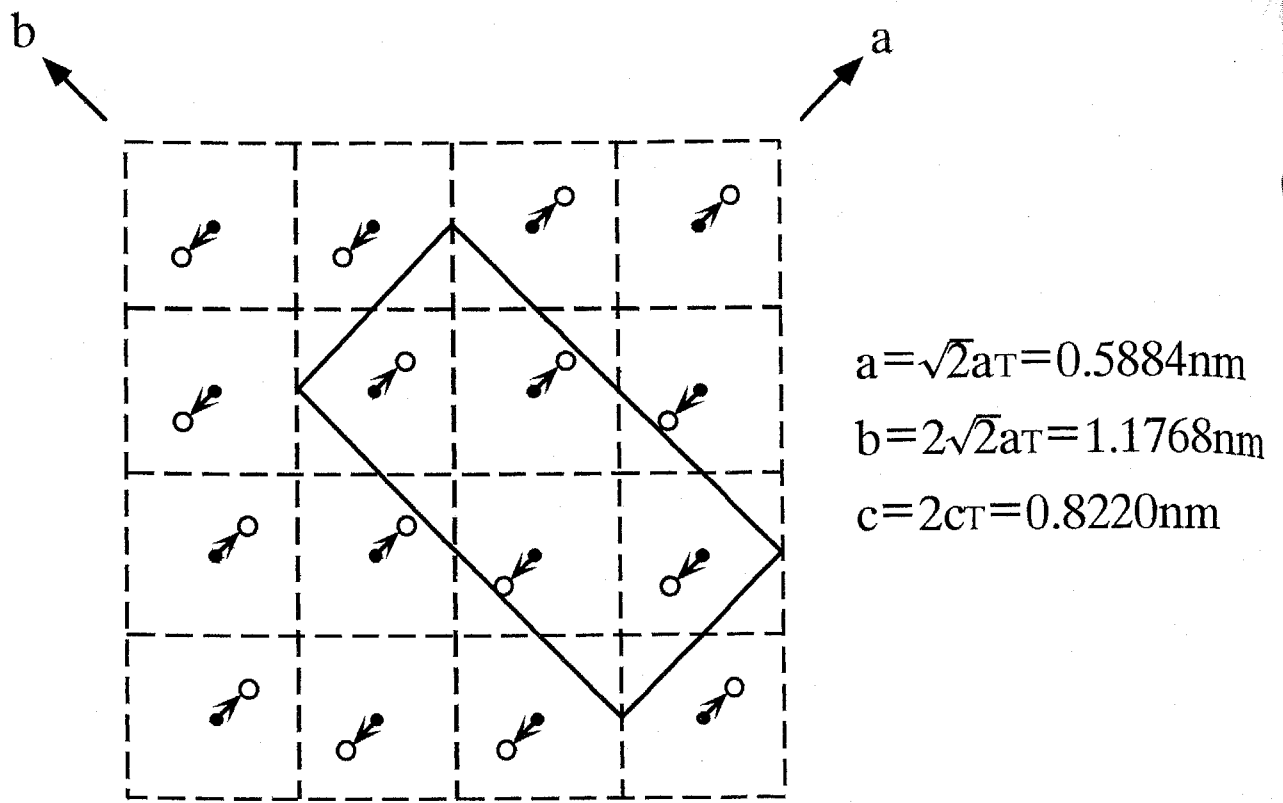


Figure 5-9 Crystal structure of PbZrO_3 ; arrows represent the direction of shifts of Pb ions; the solid line shows an orthorhombic unit cell (after Sawaguchi et al. [25]).

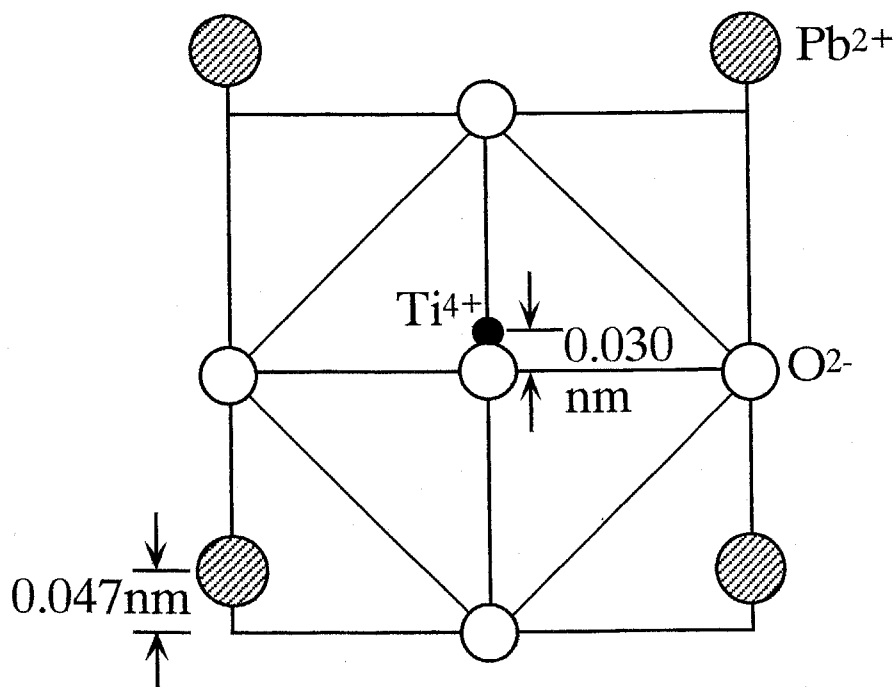


Figure 5-10 Crystal structure of PbTiO_3 ; arrows represent the direction of shifts of Pb ions; the solid line shows an orthorhombic unit cell (after Shirane et al. [26]).

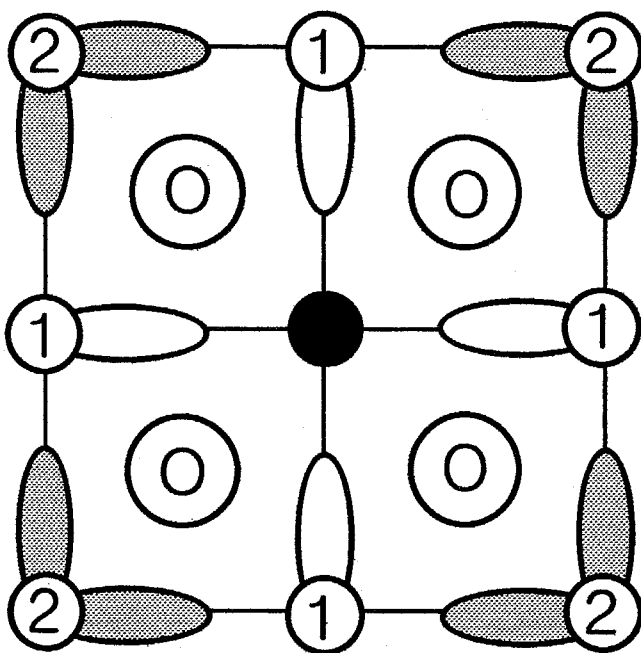


Figure 5-11 Schematic arrangement of $(6s)^2$ lone pair of Pb^{2+} in the perovskite type compound .
 nearest neighbors are indexed as #1 and
 second nearest neighbors as #2

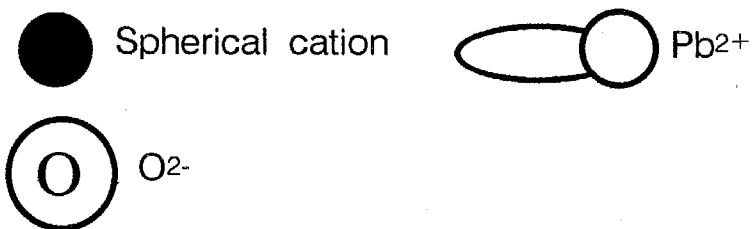


Table 5-1 Amount of additives needed to stabilize perovskite type compound in PZN.

Additive	Mol%	Reference
Ba(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	15	6
PbTiO ₃	50	7, 8
BaTiO ₃	6-7	9
SrTiO ₃	9-10	10
PbZrO ₃	55-60	9
Substitution of Pb with K	8	11

Table 5-2 Classification of formation of Pb(B'B'')O₃ type perovskite type compounds by combination of the charge of B site cations.

①Pb(B²⁺_{1/3}B⁵⁺_{2/3})O₃型, B⁵⁺=Nb⁵⁺(Ta⁵⁺)
[Charge difference between B' and B''=3]

B ²⁺ cation	Tolerance factor	Formation
Ni ²⁺	0.994	○
Mg ²⁺	0.989	○
Cu ²⁺	0.987	×
Zn ²⁺	0.986	×(△)
Co ²⁺	0.985	○
Mn ²⁺	0.971	○
Cd ²⁺	0.953	○

②Pb(B³⁺_{1/2}B⁵⁺_{1/2})O₃型, B⁵⁺=Nb⁵⁺(Ta⁵⁺)
[Charge difference between B' and B''=2]

B ³⁺ cation	Tolerance factor	Formation
Fe ³⁺	1.000	○
Sc ³⁺	0.977	○
In ³⁺	0.964	○
Lu ³⁺	0.950	○
Yb ³⁺	0.949	○
Y ³⁺	0.942	×
Er ³⁺	0.944	×

③Pb(B²⁺_{1/2}B⁶⁺_{1/2})O₃型, B⁶⁺=W⁶⁺
[Charge difference between B' and B''=4]

B ²⁺ cation	Tolerance factor	Formation
Ni ²⁺	0.999	×
Mg ²⁺	0.992	○
Cu ²⁺	0.990	×
Zn ²⁺	0.987	×
Co ²⁺	0.986	○
Mn ²⁺	0.966	○
Cd ²⁺	0.940	○

④Pb(B³⁺_{2/3}B⁶⁺_{1/3})O₃型, B⁶⁺=W⁶⁺
[Charge difference between B' and B''=3]

B ³⁺ cation	Tolerance factor	Formation
Fe ³⁺	1.001	○
Sc ³⁺	0.975	—
In ³⁺	0.958	—
Lu ³⁺	0.940	—
Yb ³⁺	0.938	—
Y ³⁺	0.929	—
Er ³⁺	0.932	—

Table 5-3 Classification of formation on $\text{Pb}(\text{B}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{B}^{2+}_{1/2}\text{B}^{6+}_{1/2})\text{O}_3$ type perovskite type compounds by electronegativity difference of B^{2+} cations from oxygen. \circ and \times marks denote that perovskite type compound can be synthesized by solid state reaction or not respectively.

Cation	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Difference of charge between B' and B'' cations
Electronegativity difference of B^{2+} cation from Oxygen	2.01	1.99	1.94	1.92	1.92	1.88	1.86	
$\text{Pb}(\text{B}^{2+}_{1/3}\text{Nb}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$	\circ	\circ	\circ	\circ	\circ	\times (Δ)	\times	3
$\text{Pb}(\text{B}^{2+}_{1/2}\text{W}^{6+}_{1/2})\text{O}_3$	\circ	\circ	\circ	\circ	\times	\times	\times	4

第6章 ペロブスカイト型複酸化物とパイロクロア型複酸化物の結晶構造の安定性の比較

6-1 緒言

一般式 $Pb(B'B'')O_3$ で表される鉛を含む緩和型誘電体試料の合成時や熱分解時にしばしばパイロクロア型複酸化物が生成する。これに対して代表的な強誘電体である $PbTiO_3$ (PT) および $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT)の場合、パイロクロア型複酸化物は固相法による試料合成時にも熱分解時にも生成しない。しかしながらPTやPZTの薄膜の合成時やゾル-ゲル法による試料の合成時にはしばしばパイロクロア型複酸化物の生成が報告されている。これと同様の現象は $KTaO_3$ (KT)でも報告例が見られる。一方、 $BaTiO_3$ (BT)や $SrTiO_3$ (ST)などの場合にはこのような報告は見られない。これまでこの現象について個別に研究している報告例は見られるものの、系統的に整理し、その原因を結晶化学的に検討している研究はほとんど見られない。そこで本章では多くの研究者により種々の方法で合成されたPT, PZT, PMNおよびKTの粉末ならびに薄膜に関する文献を整理することによって、これらの系でパイロクロア型複酸化物の生成する合成条件（特に合成温度）を系統的にまとめ、鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の系でパイロクロア型複酸化物が生成しやすい理由を、格子エネルギー、Bond-Valence-Parameterの観点から結晶化学的に明らかにすることを目的とする。

6-2 $PbTiO_3$ (PT)合成時におけるパイロクロア型複酸化物の生成

6-2-1 バルクにおける生成

$PbTiO_3$ のバルクの試料の合成時にパイロクロア型複酸化物の生成が報告されている合成条件ならびに構成相の温度変化をFigure 6-1に整理した。以下ではこれらの内容を簡単に記述する。Martin [1]は $PbO-TiO_2-SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ 系のガラスの結晶化におよぼす TiO_2 の添加効果について研究し、 TiO_2 添加量が10wt%以下のときは正方晶のPTの析出が観察されるが、 TiO_2 添加量が10~20wt%の試料の場合は、まず低温(560°C)で結晶性の高い立方晶のパイロクロア型複酸化物（格子定数 $a=1.04nm$ ）が生成し、さらに昇温すると620°Cで正方晶のPTに相転移することを報告している。このときの試料を硝酸で処理し、結晶化したパイロクロア型複酸化物のみを分離して元素分析を行った結果、複酸化物の組成は基本的には $Pb_2Ti_2O_6$ と考えられるが、格子内に一部Siが取り込まれている可能性もあると報告されている。

一方、Gurkovichら[2]はゾルゲル法で $PbTiO_3$ 組成を持つ透明なアモルファスの乾燥ゲルを作製し、これを600°Cで焼成して、正方晶の $PbTiO_3$ を合成している。しかしながら、彼らの報告の中では熱処理によりアモルファスから $PbTiO_3$ が結晶化する途中においてパイ

ロクロア型複酸化物の生成に関する記述は見られない。また、Schwartzら[3]はゾルゲル法で PbTiO_3 組成の粉末を合成し、結晶性の温度変化をTEMを使って解析したが、彼らによればこの組成の粉末は 400°C 以下ではアモルファスであったが、 450°C でペロブスカイト型複酸化物に直接結晶化し、パイロクロア型複酸化物は生成しなかったことを報告している。これらの報告から、ゾルゲル法でPTのバルクを作製する際にはパイロクロア型複酸化物が生成しないことがわかる。

これに対して、Wrightら[4]はゾルゲル法を用いてアモルファス試料の結晶化過程におよぼすSiの添加効果を調べたところ、Siの存在下では結晶化過程でパイロクロア型複酸化物が生成することを報告している。このときパイロクロア型複酸化物の格子定数はSiの添加量とともに増加傾向を示したが、ペロブスカイト型複酸化物の場合にはほとんど変化しない。すなわち、添加したSiはパイロクロア型複酸化物には固溶するものの、ペロブスカイト型複酸化物にはほとんど固溶しないことが示されている。

なお、Gurkovichら[2]は作製したアモルファスの粉末X線回折図形を示している(Figure 6-2)が、これから $2\theta = 29^\circ$ 付近にブロードなピークの存在が確認できる。Gurkovichらはこのピークについて何も言及していないが、この位置はパイロクロア型複酸化物の最強線である(222)回折ピーク的位置と一致する。このことはアモルファス中にはパイロクロア型複酸化物の基本構造の片鱗が存在している可能性を示唆しているとも考えられるが、この点に関しては今後詳細な検討が必要である。

6-2-2 薄膜における生成

PT薄膜はゾルゲル法[5-6]、スパッタリング法[7-13]、レーザーアブレーション法[14]ならびにMOCVD法[15-19]等種々の方法で多数の合成例が報告されているが、Figure 6-3にこれらの文献で報告されている構成相の温度変化を整理した。この図には基板や膜厚等の条件もできるだけ明記した。以下ではこの図について簡潔に説明する。

SiO_2 基板上にディップコーティングして得られたアモルファス膜を 500°C でアニールして得られる生成相については膜厚依存性があることがTakahashiら[5]によって報告されている。彼らは膜厚が薄い場合(約14nm)にはパイロクロアの単相膜が生成するが、膜厚が厚い(約120nm)場合にはペロブスカイトの単相が生成し、膜厚がこの中間の値を取る場合には2相の共存になることを報告している(Figure 6-4)。また、アニール温度が 500°C の場合にはパイロクロア単相が得られた薄い膜もアニール温度を 600°C とするとペロブスカイトとの2相共存となり、 700°C とするとパイロクロアの単相となることを報告してい

る。彼らはさらに基板をPt板に変えて製膜を行ったところSiO₂基板上的場合にはパイロクロアの単相となった条件でパイロクロアとペロブスカイトの2相共存となることを報告している。なお、Woodら[6]はサファイア基板上とし、ペロブスカイトの単相膜の合成を報告しているが、彼らのアニール温度は800°Cと高温であるため、サファイア基板上でパイロクロア型複酸化物が生成するかどうかについては明らかにされていない。

スパッタリング法の場合にはFigure 6-3に示したように報告例によってペロブスカイト型複酸化物単相の生成温度ならびに温度範囲は大きく異なっている。例えばMatsuiら[8]はas-depoで400~550°Cの広い温度範囲でペロブスカイトの単相領域を報告しているが、Kitakabeら[9, 10]はas-depoでは750°Cまでの温度範囲でパイロクロア型複酸化物の共存が見られるためペロブスカイトの単相を得るためにはポストアニールが必要であると報告している。また、Iijimaら[11, 12]はペロブスカイトの単相膜は550~600°Cの狭い温度範囲でのみえられ、これよりも低温領域ではパイロクロア型複酸化物が共存し、高温領域ではPbTi₃O₇が共存することを報告している。ここで、PbTi₃O₇は単斜晶系の複酸化物[13]である。Kannoら[14]は基板温度とPb/Ti比の関係について、低温でパイロクロアが生成する温度領域(Ⅱ)と高温でペロブスカイトが生成する温度領域(Ⅰ)の間の領域はPb-poor領域(Ⅲ)でアモルファス、Pb-rich領域(Ⅳ)でPbTi₃O₇が生成することを報告している(Figure 6-5)。さらにKannoらは製膜時のイオンアシストの効果についても調べ、ペロブスカイト単相の生成温度はイオンアシストにより15°Cほど低下できることを報告している。

レーザーアブレーション法の場合にはTanakaら[15]が製膜温度と酸素分圧を変化させてペロブスカイトとパイロクロアの生成領域を報告しているが、彼らは、ペロブスカイト型複酸化物が生成する温度範囲はおよそ400~580°Cの範囲であり、これより低温の領域のみならず高温の領域でもパイロクロア型複酸化物が生成することを報告している。

MOCVD法の場合にも基板温度が400~500°C程度と低い場合にはパイロクロア型複酸化物の共存するが、この膜は800°Cで熱処理をするとペロブスカイトの単相となり、また基板温度を500~650°Cとした場合にはas-depoでペロブスカイト単相が得られることが報告されている[16]。同様の報告はHwangら[18]によってもなされている。また、Miharaら[19]はパイロクロア型複酸化物はPb-poorの組成に場合に生成する傾向があることを報告している(Figure 6-6)。

以上述べてきた各種の製膜法におけるパイロクロア型複酸化物の生成する条件を統一的にまとめることはいろいろな例外が見られるために難しいが、いずれの手法においてもパイロクロア型複酸化物はペロブスカイト型複酸化物が生成する温度領域よりも低い温度領

域で生成する傾向が見られる。また、ペロブスカイトの単相が得られる最低温度を各種の手法で比較すると、ゾルゲル法の場合には500°Cであるのに対してそれ以外の手法では400°C程度と約100°C低い。これはゾルゲル法で作製した膜の結晶化は熱力学的に進行するが、それ以外の手法は動力学的に進行するため、活性度があがることにより、反応性が高くなることに対応する。この傾向はKannoら[14]の報告しているイオンアシストの結果に顕著に現れている。また、Takahashiら[5]の報告しているSiO₂基板上において膜厚が非常に薄い場合にはパイロクロア型複酸化物が生成するという傾向は上述したゾルゲル法でPTのバルクを合成する際にSiが存在するとパイロクロア型複酸化物が生成するという報告と同じ現象であると考えられる。

6-3 Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT)合成時におけるパイロクロア型複酸化物の生成

PZT薄膜の合成時におけるパイロクロア型複酸化物の共存もゾルゲル法[21-26]、スパッタリング法[27-37]、レーザーアブレーション法[38-40]ならびにMOCVD法[41]等の種々の方法について報告がある。本節では前節と同様にパイロクロア型複酸化物が生成する条件を主に合成温度をパラメータとしてFigure 6-7 (ゾルゲル法)ならびにFigure 6-8 (スパッタリング法、レーザーアブレーション法およびMOCVD法)に整理した。

ゾルゲル法の場合Takahashiら[23]はPTの場合と同様[5]に、SiO₂ガラス上に成膜した場合には構成相は膜厚に依存し、厚さが30~70nmの場合にはパイロクロア型複酸化物の単相となり、厚さが70nmになるとペロブスカイト型複酸化物単相となることを報告している。また、Takahashiらは基板種の効果調べるため、厚さ70nmの膜を白金上に製膜したところ、ペロブスカイト型複酸化物の単相となることを報告している。構成相におよぼす基板種の効果についてはいくつかの研究例が見られる。Tougeら[24]はステンレス基板を用いると600°Cよりもアニール温度が低い場合にはパイロクロア型複酸化物が共存するが、白金基板を用いると560°Cのアニールでペロブスカイト型複酸化物単相となることを報告している。またHiranoら[25]はサファイヤ単結晶基板、MgO単結晶基板およびSrTiO₃単結晶基板上に成膜した膜を450°Cでアニールした結果、SrTiO₃基板を用いた場合にのみ結晶性の高いペロブスカイト型複酸化物の単相膜が生成することを報告している。なお、Kleeら[26]はプレカーサの種類を変えた場合にも構成相は変化することを報告している。

スパッタリング法ならびにレーザーアブレーション法によるPZT薄膜の合成報告はas-depoで合成する方法とポストアニールによって合成する方法が報告されている。いずれの場合にも低温領域ではパイロクロア型複酸化物が生成し、ペロブスカイト型複酸化物

は高温領域で生成する。上述したようにスパッタリング法やレーザーアブレーション法は熱力学的に非平衡に近い手法なのでペロブスカイト型複酸化物の単相が生成する温度は報告例によりまちまちであるが、Figure 6-8とFigure 6-3を比べると概ねPZTのペロブスカイト型複酸化物の単相が生成する温度はPTの場合よりも高いことがわかる。

MOCVD法の場合についてはYamazakiら[42]、Tomonariら[43]およびFunakuboら[44]がMgOを基板とし、基板温度を変化させた際の生成相の変化を報告している。これらの論文では400~500°CでPZTを合成するとアモルファス膜が生成するが、500~550°Cで合成するとペロブスカイト型複酸化物の単相膜が生成すると報告されており、パイロクロア型複酸化物の生成に関する記述は見られない。しかしながら、Choiら[41]はSi基板を用いた場合について、

①膜の合成時の酸素ガス流量が少ない場合

②膜の合成時間が短い（膜厚が薄い）場合

にパイロクロア型複酸化物が生成することを報告している。

ここで、パイロクロア型複酸化物がSi基板上で生成しやすいこと、および膜厚が小さい場合に生成しやすい事実は上述したSiO₂基板上にゾルゲル法で成膜したときの結果と一致する。このことは、PZT合成時に共存するパイロクロア型複酸化物の理解に対して重要な示唆を与えていると考えられる。

6-4 KTaO₃ (KT)合成時におけるパイロクロア型複酸化物の生成

KTaO₃は立方晶のペロブスカイト型複酸化物であり、通常の固相法で試料を合成する際にはパイロクロア型複酸化物は生成しない。しかしながら、この系でもパイロクロア型複酸化物が生成することが報告されている。KTaO₃合成時に報告されている構成相の温度変化をFigure6-9に整理する。

Nassauら[45]はKTaO₃組成を持つメルトを双ローラー法で超急冷するとアモルファスの試料が得られるが、これをアニールすると600°CでKTaO₃またはK₂Ta₂O₆の組成を持つパイロクロア型複酸化物が結晶化し、さらに温度を上げるとパイロクロアとペロブスカイトが共存し、995°Cでペロブスカイト型複酸化物単相となることを報告している。また、Pfoertschら[46]は4KTaO₃・Al₂O₃組成のガラスを850°Cで30分間アニールした場合にもK₂Ta₂O₆の組成を持つパイロクロア型複酸化物が結晶化すること報告している。Nassauらの報告とPfoertschらの報告を比較すると、ともに生成するパイロクロア型複酸化物は立方晶であるが、格子定数については前者は1.0590nmと報告しているのに対して後者は

1.05961nmと報告しており、若干の違いが見られる。また、Hiranoら[47]はゾルゲル法で合成した KTaO_3 の粉末を 650°C で焼成した場合にもパイロクロア型複酸化物が生成するが、 $\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$ の場合にはパイロクロア型複酸化物の結晶性は減少し、 KNbO_3 の場合にはパイロクロア型複酸化物は全く生成しないことを報告している。さらにHiranoら[47, 48]はゾルゲル法による $\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$ の薄膜の合成過程においてもパイロクロア型複酸化物が生成することを報告しているが、このとき、前駆体膜を 300°C の酸素気流中で仮焼した場合と水蒸気/酸素気流中で仮焼した場合では 675°C における結晶化後の構成相が変化し、前者はパイロクロア型複酸化物単相となるのに対して後者はペロブスカイト型複酸化物単相となることを報告している。Hiranoらはこの理由について水蒸気/酸素混合気流処理は残留有機物の除去とペロブスカイト型複酸化物の結晶化に有効であると考えている。

6-5 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)合成時におけるパイロクロア型複酸化物の生成

6-5-1 バルクにおける生成

バルクのPMN合成時に生成する構成相の温度変化はFigure 6-10にまとめた。固相法でPMNを合成する際に共存するパイロクロア型複酸化物の組成については種々の報告が見られる。Inada[49]はDTAを用いた解析から $530\sim 650^\circ\text{C}$ で立方晶の $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ が生成し、これが $600\sim 700^\circ\text{C}$ で PbO と反応して菱面体晶である $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ が生成し、さらにこれが $700\sim 800^\circ\text{C}$ で MgO と反応してPMNと $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ が生成するという3段階で反応が進行することを報告している。これに対してLejeuneら[50]は $570\sim 700^\circ\text{C}$ で $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ が生成し、これが 835°C 以上で MgO と反応してPMNが生成する反応が主反応であり、副次的に菱面体晶である $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ や、立方晶である $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ が生成すると報告している。これらの報告を受けてChenら[51]は $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ と MgO を原料とした場合と PbO , MgO および Nb_2O_5 を原料とした場合についてPMN生成の動力学を比較した。しかしながら、どちらの原料系の場合にも生成相には大差が見られず、いずれの反応経路の信憑性が高いかに関しては結論が下されていない。固相法でPMNを合成する場合の問題点の一つとしては試料の合成条件によりPMNの生成割合が変化し[52]、単相の試料が得られにくいということである。このため固相法でPMNを合成するにはSwartzら[53]によって提案された、まず MgO と Nb_2O_5 から MgNb_2O_6 を合成し、これと PbO を反応させるという方法(コロンバイト法)が用いられることが多い。この方法を用いるとパイロクロア型複酸化物の共存はほとんど見られない。

また、ゾルゲル法によるPMNのバルクはChaputら[54]およびFrancsら[55]によって合成されているが、この場合単相のPMNは800°Cの仮焼で得られると報告されている。

6-5-2 薄膜における生成

これまで述べてきたようにPTやPZTおよびKTにおけるパイロクロア型に複酸化物は通常の固相法による合成では全く生成しないが、これらを薄膜として合成する場合にはしばしばパイロクロア型複酸化物が生成する。一方、PMNは通常の固相法で試料を合成する場合にもしばしばパイロクロア型複酸化物が生成するため、ペロブスカイトの単相膜の合成は難しいことが予想される。PMN薄膜の合成報告はFigure 6-11に整理した。Figure 6-11からわかるように、これまでのところ添加物を何も添加していない純粋なPMN薄膜の合成はゾルゲル法では報告例が見られる[56-60]ものの、スパッタリング法やレーザーアブレーション法およびMOCVD法による合成例は見られない。なお、PMN-PT系ではスパッタリング法[61]やレーザーアブレーション法[62]による薄膜の合成報告が見られるが、これはPTとの固溶系ではパイロクロア型複酸化物の生成が抑制できるためと考えられる。

6-6 パイロクロア型複酸化物が共存する際の合成条件のまとめ

以上で述べてきたことから、ペロブスカイト型複酸化物の合成時にパイロクロア型複酸化物が共存するのは次のような場合であると整理することができる。

- ①ガラスおよび超急冷法で作製したアモルファスの結晶化過程の途中段階。
- ②ゾルゲル法で作製した試料の結晶化過程の途中段階。
- ③SiまたはSiO₂基板上に成膜した非常に薄い膜の結晶化過程の途中段階。

これらのことは、パイロクロア型複酸化物はペロブスカイト型複酸化物の低温における準安定相であることを示唆し、また、SiO₂が格子内へわずかに固溶するとパイロクロア型複酸化物が安定化されることを示唆している。なお、このようなSiO₂の添加がパイロクロア型複酸化物の生成を引き起こす現象は上述した系以外にもPb-Sn-O系[63]やPb((Mg,Zn)_{1/3}Nb_{2/3})O₃の系[64]でも報告が見られる。

なお、ゾルゲル法で成膜する場合に低温でパイロクロア型複酸化物が生成しやすいという報告ならびにChoiら[41]の報告しているMOCVD法でPZT薄膜を合成する際、酸素ガス流量を減らすとパイロクロア型複酸化物が生成するという報告は、パイロクロア型複酸化物の生成に未分解のアルコキシル基のような有機基が影響している可能性があることも示唆している。

これらのことから、BaTiO₃のようにペロブスカイト型複酸化物が安定であり、パイロクロア型複酸化物の生成が報告されていない系でも、超急冷法やゾルゲル法を用いることによりアモルファスの試料が合成できればそれが結晶化する過程でパイロクロア型複酸化物が生成する可能性がある。しかしながら、BaTiO₃の融液を双ローラーに滴下して超急冷した場合にもアモルファスは生成せず[65]、また、ゾルゲル法で作製したBaTiO₃のゲルや薄膜の結晶化過程においてもこれまでのところパイロクロア型複酸化物の生成は報告されていない[66-68]。

6-7 考察

6-7-1 格子エネルギーの関係

格子エネルギーはイオン性結晶に対して格子を構成している陽イオンならびに陰イオンを点電荷とみなし、その配列が無限に続いていると仮定した場合に算出される静電相互作用のポテンシャルエネルギーであり、イオン性結晶のエンタルピーの見積りにしばしば用いられる。実在する結晶のエネルギーには静電相互作用のポテンシャルエネルギー以外に、ファン・デル・ワールスカによる凝集ポテンシャル、零点エネルギーがあり、また、斥力の効果、共有結合の寄与、イオンの電子配置やヤン・テラー効果等も考慮されるべきである。しかしながら、第一原理的にこれらの他のすべての効果を見捨てる、静電相互作用のポテンシャルを格子エネルギーとみなすという単純なモデルでもかなりの実験事実が説明できることが報告されている[69]。そこで、本節でも静電相互作用のポテンシャルエネルギーを格子エネルギーとして以下の考察を進めることとする。

パイロクロア型複酸化物の格子エネルギーはPannetier[70]およびBarkerら[71]によって種々のAサイトおよびBサイトの陽イオンの組み合わせについて計算され、マーデルング定数が報告されているので、本節ではこれらの値に基づき種々の系に対して格子エネルギーを計算した。また、パイロクロア型複酸化物以外の化合物の格子エネルギーはプログラムMardel[72]を用いて算出した。

(1) Pb-Ti-O系における格子エネルギーの比較

PbTiO₃は正方晶のペロブスカイト型複酸化物（空間群：P4/mmm, No. 123, a=0.3986nm, c=0.4026nm）であり、格子エネルギーUはU=4150kcal/molである。一方、Martin[1]によって報告されているPb-Ti-O系におけるパイロクロア型複酸化物（立方晶, 空間群：Fd3m, a=1.04nm）は組成がPb₂Ti₂O₆で表されると考えられている。ここでパイロ

クロア型複酸化物の場合48fサイトを占有するOイオンの座標Xは理論的に $0.3125 \leq X \leq 0.375$ の範囲で変化しうるが、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ の結晶構造解析がなされていないため、Xの値は報告されていない。そこで、Figure 3-12には理論的にとりうるすべてのXの値に対して格子エネルギーを計算した結果を示した。なお、種々のパイロクロア型複酸化物に対して報告されているXの値の範囲は $0.313 \leq X \leq 0.345$ 程度[73] (Figure 6-12におけるハッチをかけた領域) であり、特にAサイトをPbが占有している場合にはXの値の範囲は $0.313 \leq X \leq 0.320$ 程度[74-76]と非常に狭い。ここで、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6 \rightarrow 2\text{PbTiO}_3$ の反応式に従いパイロクロア型複酸化物とペロブスカイト型複酸化物が変化すると仮定してFigure 6-12にはPTの格子エネルギーの2倍の値も示したが、この図からすべてのXの値の範囲においてペロブスカイト型複酸化物の方がパイロクロア型複酸化物よりも格子エネルギーが深く、エネルギー的に安定であることがわかる。このことは実験事実とよく一致する。Pb-Zr-Ti-O系の場合、パイロクロア型複酸化物の粉末の格子定数は報告されていないため格子エネルギーの比較はできないが、6-3で述べたようにパイロクロア型複酸化物の生成する合成条件はほぼPTの場合と一致するため、計算を行った場合には同様の結果が得られるものと考えられる。

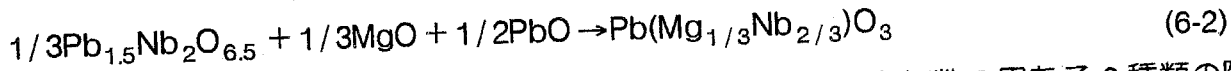
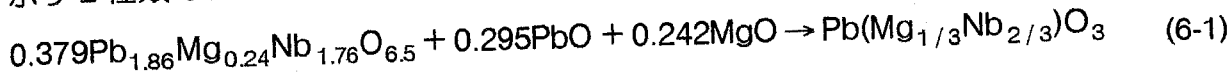
(2) K-Ta-O系における格子エネルギーの比較

Pb-Ti-O系と同様に K-Ta-O系についてペロブスカイト型複酸化物とパイロクロア型複酸化物の格子エネルギーを $0.3125 \leq X \leq 0.375$ の範囲で算出した結果をFigure 6-13に示す。なお、この図にはFigure 6-12と同様に、実在するパイロクロア型複酸化物がとっているXの範囲をハッチをかけた領域として示した。これから、K-Ta-O系の場合もすべてのXの値の範囲についてペロブスカイト型複酸化物が安定相であり、パイロクロア型複酸化物は準安定相であることが確認できる。これも実験結果と良い一致を示す。

(3) Pb-Mg-Nb-O系における格子エネルギーの比較

6-5-1で述べたようにPb-Mg-Nb-O系では種々の組成を持つパイロクロア型複酸化物が生成することが報告されているが、菱面体晶である $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ や正方晶である $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ (この化合物は通常この組成で記述されているが、第4章で述べたように厳密な組成は $\text{Pb}_{2.8}\text{Nb}_2\text{O}_{7.8}$ である) はFigure 6-10に示したようにPMNが生成する温度よりも低温の領域で生成するパイロクロア型複酸化物である。これに対して $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ や $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ の組成を持つ立方晶のペロブスカイト型複酸化物はPMNの生成後

も残留しやすく、また、第4章で述べたようにPMNの熱分解後にも生成する。このため、PMNと共存しやすいパイロクロア型複酸化物は立方晶のパイロクロア型複酸化物であると考えられる。このため、本節では格子エネルギー計算によりPMNとPb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}またはPb_{1.5}Nb₂O_{6.5}の安定性を比較検討した。すなわち、以下に示す2種類の反応式について格子エネルギーの変化ΔUを算出した。



ここで、PMNおよびパイロクロア型複酸化物は共にBサイトを価数の異なる2種類の陽イオン(Mg²⁺およびNb⁵⁺)がランダムに占有しているが、格子エネルギーの算出は単一の仮想元素が占有すると仮定して計算した。すなわち、PMNの場合(Mg_{1/3}Nb_{2/3})⁴⁺なる仮想元素がBサイトを占有すると仮定して計算した。その結果、以下の値が得られた。

Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}の結晶データはa=1.060292nm, X=0.31755である[74]ため格子エネルギーU(Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5})は-9566kcal/molであり、Pb_{1.5}Nb₂O_{6.5}の結晶データはa=1.05647nm, X=0.3134である[75]ため格子エネルギーU(Pb_{1.5}Nb₂O_{6.5})は-10199kcal/molである。また、PMN, PbOおよびMgOの格子エネルギーUはそれぞれU(PMN)=-4058, U(MgO)=-1102, U(PbO, red)=-861kcal/molである。したがって、(6-1)式の反応のエネルギー変化ΔUは

$$\Delta U = -4058 - (-9566 \times 0.379 - 861 \times 0.295 - 1102 \times 0.242) = 88 \text{ kcal/mol} > 0$$

であり、(6-2)式の反応のエネルギー変化ΔUは

$$\Delta U = -4505 - (-10199/3 - 1102/3 - 861/3) = -4 \text{ kcal/mol} < 0$$

となる。すなわち、Pb_{1.5}Nb₂O_{6.5}+MgO+PbOの場合にはPMNの方が若干格子エネルギー的に安定であることがわかるが、Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}+MgO+PbOの場合にはPMNの方が逆に不安定相であることを示唆する。Shroutらは固相法でPMNを合成する過程で生成するパイロクロア型複酸化物のうち、比較的低温で生成するものはMgを含んでいないのに対して、約1000°Cの焼成後に残留するものはMgを含んでいるという報告[53]している。また、Chaputら[54]はゾルゲル法で合成したPMN組成の粉末の結晶化の過程において低温領域で生成するパイロクロア型複酸化物はMgを含んでいないのに対して、焼成温度を高くしていくと次第にMgがパイロクロア型複酸化物の格子中に取り込まれていくと報告している。本研究で得られた計算した格子エネルギーはすべての化合物の室温における格子定数の値に基づいて算出したものであるが、計算結果はこれらの報告されている実験事実とよく一致する。また、(6-2)の反応式に基づいた格子エネルギーの計算からPMNの方が

安定相であることがわかったが、エネルギー差はわずか4kcal/molにすぎず、ほとんど差がない。このこともPMNの合成過程でパイロクロア型複酸化物が共存しやすいという実験事実とよく一致する。なおこれらの計算では孤立電子対を持ち、非常に共有結合性の高いPb²⁺イオンを点電荷として取り扱ったため、かなり荒い議論となっている。今後この点を考慮して計算を改良する必要があると考えられる。

6-7-2 bond valenceの関係

"bond valence"[77-78]は最近の結晶化学の分野で広く用いられはじめている概念である。これは、電荷が逆である2個のイオン*i, j*間に*v_{ij}*という"bond valence"を仮定すると、注目したイオンが結晶構造中でとっている見かけの価数*V_i*はイオンに結合(配位)しているすべてのイオンとの間の"bond valence"の総和で与えられるという概念である。

すなわち、

$$V_i = \sum_j v_{ij} \quad (6-3)$$

*v_{ij}*は経験的に以下の式で表される。

$$v_{ij} = \exp\left[\frac{(R_{ij} - d_{ij})}{b}\right] \quad (6-4)$$

ここで、*R_{ij}*はbond valence parameterであるが、この値はほとんどすべての陽イオンに対してそれが種々の陰イオンと結合する場合について体系的に求められている。本研究ではBreseら[77]が報告している値を採用した。式(6-4)における*b*は定数(=0.37Å)であり、*d_{ij}*は*i*と*j*のイオン間距離である。bond valenceの計算は次のような用途に用いられる。

【1】*V_i*を既知と仮定して特定のイオン間の結合距離*d_{ij}*を推定することができるため、構造解析やEXAFS解析から求められたイオン間距離の妥当性が検討できる。

【2】構造解析により得られた原子間距離から、あるサイトを占有しているイオンの見かけの結合価数(apparent bond valence)が推定できる。このため、酸化物超伝導体におけるCuイオンのように、混合原子価をとる陽イオンが複数のサイトを占有する場合に、特定の価数のイオンが選択的に占有するサイトが推定できる[79]。

【3】見かけの結合価数(apparent bond valence)の推定から、ある配位多面体の中心に存在する陽イオンの配位多面体中における結合状態に関する知見が得られる。例えば、CaYAlO₄やCaNdAlO₄ではAlの見かけの結合価数*V_{Al}*は*V_{Al}*>3であるが、これはAlイオンが酸素イオンと強く結合しているために収縮していることを示唆し、逆にSrLaAlO₄では見かけの結合価数*V_{Al}*は*V_{Al}*<3であるが、これはAlイオンと酸素との結合が弱いためにAlイオンは

若干膨張していることを示唆していると解釈されている[80]。

本節ではPT, KTならびに鉛を含む緩和型誘電体がペロブスカイト型とパイロクロア型構造をとる場合についてそれぞれAサイトの見かけの結合価数 (V_A)とBサイトの見かけの結合価数(V_B)ならびOサイトやO'サイトの見かけの結合価数(V_o や $V_{o'}$)を算出し、両構造の関係を検討した。

(1) Pb-Ti-O系における見かけの結合価数

Figure 6-14はパイロクロア型 $Pb_2Ti_2O_6$ における V_A , V_B のXパラメータに対する変化を示す。上述したようにbond valenceにより求められた陽イオンの見かけの結合価数は理想的な価数と比較することによりその陽イオンと酸素との結合の強度を表すが、Figure 6-14はXの増加に伴い V_A (理想的な価数は2) は単調に増加し、逆に V_B (理想的な価数は4) は単調に減少することを示す。 V_A の値が2となるときのXパラメータの値は0.335付近であるのに対して V_B の値が4となるときのXパラメータの値は0.316付近とかなりの食い違いが見られることは $Pb_2Ti_2O_6$ というパイロクロア型複酸化物は構造的に不安定であることを示唆する。Xパラメータの値は理論的には $0.3125 \leq X \leq 0.375$ の範囲をとりうるが、実際に報告されているXの値の範囲は6-7-1で述べたように $0.313 \leq X \leq 0.345$ 程度の範囲 (ハッチをかけた領域) であるこの範囲では酸素の結合価数 V_o はXパラメータに対してほとんど変化せず、ペロブスカイトは他の複酸化物の $PbTiO_3$ の V_o と比較すると小さい値を取っていることがわかるが、これは $PbTiO_3$ の方が $Pb_2Ti_2O_6$ よりも酸素と陽イオンの結合が強いことを表す。また、 V_o の値についても $PbTiO_3$ の方が理想的な価数である2に近いいため構造が安定であることがわかる。上述した格子エネルギーの計算ならびに見かけの結合価数の計算から $PbTiO_3$ は格子エネルギー的にも見かけの結合価数的にも $Pb_2Ti_2O_6$ よりも安定相であると結論できる。

(2) K-Ta-O系における見かけの結合価数

Figure 6-15はFigure 6-14と同様にして $K_2Ta_2O_6$ (パイロクロア) と $KTaO_3$ (ペロブスカイト) の見かけの結合価数を比較したプロットであるが、 $K_2Ta_2O_6$ の場合にはXパラメータの値が0.3125付近のとき V_A の値は1に近く、 V_B の値は5に近い。このことはXパラメータが0.3125付近の値を取っている場合には $K_2Ta_2O_6$ は構造的には安定であることを示唆する。しかしながら、実在するパイロクロア型複酸化物のXパラメータは0.3125よりも大きな値となる。このため $K_2Ta_2O_6$ 組成を持つパイロクロア型複酸化物は不安定であると考え

られる。また、 X パラメータが0.3125よりも大きい値を取る場合にはFigure 6-13に示したように格子エネルギー的にもペロブスカイト型複酸化物の安定性が増加する。すなわち、K-Ta-O系の場合にもパイロクロア型複酸化物はエネルギー的にも見かけの結合価数の点からも準安定相であると考えられる。

(3) Pb-Mg-Nb-O系における見かけの結合価数

Pb-Mg-Nb-O系ではPMNと $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ およびPMNと $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ とPMNの見かけの結合価数の関係を検討した。Pb-Mg-Nb-O系の場合、酸素のサイトにはOおよびO'の2種類が存在するため V_A , V_B , V_O 以外に $V_{O'}$ についても見かけの結合価数を計算した。なお、異なる陽イオンが同一のサイトを占有した場合のbond valence parameter R_{ij} はShannonら[80]と同様に、そのサイトを占有する個々の陽イオンのbond valence parameterの加重平均により求めた。計算結果をTable 6-1に示したが、これから、 V_O の値はPMNの場合には1.74であるのに対して $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ および $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ の場合にはそれぞれ1.83および1.93と2に近く、かつ大きな値を持っていることがわかる。 $V_{O'}$ についても同様である。すなわち、ペロブスカイト型よりもパイロクロア型の方が陽イオンと酸素の結合が強固であると考えられる。一方、6-7-1で述べた格子エネルギーの計算によると、PMNと $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ のエネルギー差はほとんどないと考えられた。これらのことから、ペロブスカイト型複酸化物の合成過程でパイロクロア型複酸化物が副次的に生成した場合、生成したパイロクロア型複酸化物はPMNの合成反応の最後まで消滅しにくくいとえられる。この考察は実験事実とよく一致する。

(4) 鉛を含む緩和型誘電体の系全般における見かけの結合価数

本節では、見かけの結合価数の計算を鉛を含むペロブスカイト型複酸化物と鉛を含まないペロブスカイト型複酸化物全般に対して適用することによりPZNが生成しない理由を検討することにする。Figure 6-16はAサイト(2価)に鉛を含まないペロブスカイト型複酸化物(●)と鉛を含むペロブスカイト型複酸化物(O)のいくつかについて V_A と V_B の関係をプロットしたものである。この図にプロットしたペロブスカイト型複酸化物の格子定数の値はJCPDS-ICDDカードに記載されている値[82]を用いた。また、PZNの格子定数は第6章で述べたPZN単結晶の粉末の値を用いた。Figure 6-17から、鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の場合には V_A の値はすべて2価よりも小さいことがわかる。これは、Pbイオンと酸素との結合は強固ではないことを意味する。一方、 V_B については系統的な傾向は見ら

れないことがわかる。なお、この図においてはPZNの位置はハッチをかけたマーク (⊗) で示した。Figure 6-17にはVoと、Martynovら[81]の報告している原子価に対応した電気陰性度の差の平均との関係を示したが、これからVoは電気陰性度の差とほぼ直線関係にあり、Voの値が小さくなることは結合のイオン性が減少することと関係があることがわかる。また、Figure 6-17からPZNのVoは鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の中で最も低い値をとっていることが明らかになった。このことはPZNのペロブスカイトは陽イオンと酸素との結合が鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の中で最も弱く非常に不安定な相であることを表すと考えられるが、このことは実験結果とよく一致する。

また、6-6で整理したように種々のペロブスカイト型複酸化物に対してSiO₂が格子内にわずかに固溶するとパイロクロア型複酸化物が生成しやすいことが報告されている。ここで、SiとOとの電気陰性度の差は1.34であるが、この値はFigure 6-17を見ると非常に小さい値であることがわかる。したがってVoと電気陰性度間の直線関係から、格子内にSiO₂がわずかに固溶するだけでVoは急激に減少し、ペロブスカイト型複酸化物は不安定となるものと考えられる。

6-8 まとめ

本章では鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の合成時にパイロクロア型複酸化物が共存しやすい理由を検討するため、

①ペロブスカイト型複酸化物が安定で、通常の固相法ではパイロクロア型複酸化物が生成しないPb-Ti-O, Pb-Ti-Zr-O, K-Ta-O系に対して、パイロクロア型複酸化物の生成を報告している文献を整理することにより、パイロクロア型複酸化物の生成する合成条件は次のような場合であることを明らかにした。

(a)ガラスおよび超急冷法で作製したアモルファスの結晶化過程の途中段階。

(b)ゾルゲル法で作製した試料の結晶化過程の途中段階。

(c)SiまたはSiO₂基板上に成膜した非常に薄い膜の結晶化過程の途中段階。

これらのことは、パイロクロア型複酸化物はペロブスカイト型複酸化物の低温における準安定相であることを示唆している。

②これらの現象ならびに鉛を含む緩和型誘電体の合成時にパイロクロア型複酸化物が生成しやすい理由を格子エネルギーおよび見かけの結合価数(apparent bond valence)の観点から結晶化学的に検討した。その結果、ペロブスカイト型複酸化物とパイロクロア型複酸化物の安定性の高さを不等号で表記すると

(a)Pb-Ti-(Zr)-O, K-Ta-O系場合

格子エネルギー的には (ペロブスカイト) > (パイロクロア)

見かけの結合価数的には (ペロブスカイト) > (パイロクロア)

であり、どちらの観点からもペロブスカイト型複酸化物の方がパイロクロア型複酸化物よりも安定であり、パイロクロア型複酸化物は非平衡状態または、非平衡に近い状態でしか生成しないことがわかる。

(b)Pb-Mg-Nb-O系の場合

格子エネルギー的には (ペロブスカイト) \approx (パイロクロア)

見かけの結合価数的には (ペロブスカイト) < (パイロクロア)

であり、格子エネルギー的にはペロブスカイトとパイロクロア型複酸化物の安定性はほとんど等しいため、生成反応の途中経過でパイロクロア型複酸化物が生成すると、その結合を完全に断ち切るのは難しく、パイロクロア型複酸化物は最後まで共存しやすいことを意味する。

(c)[他の鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の場合]

ペロブスカイト型複酸化物の安定性は見かけの結合価数の大小関係で説明が可能である。特に、PZNは最も小さい見かけの結合価数の値を持っているが、これはPZNが非常に不安定なペロブスカイト型複酸化物であることと一致する。また、SiO₂添加によるペロブスカイト型複酸化物の不安定化も見かけの結合価数の低下で説明することが可能である。

これらのことから、ペロブスカイト型複酸化物とパイロクロア型複酸化物の安定性は格子エネルギーの計算と見かけの結合価数の計算から半定量的に説明が可能であることが明らかにされた。この結果は実験事実とよく一致する。

第6章参考文献

- [1] F. W. Martin, *Phys. Chem. Glass.*, 6 143 (1965)
- [2] S. R. Gurkovich and J. B. Blum : *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, ed. by L.L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons, New York, pp. 152 (1984)
- [3] R. W. Schwartz, C. D. E. Lakeman and D. A. Payne, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 180 335 (1990)
- [4] J. S. Wright and L. F. Francis, *J. Mater. Res.*, 8 1712 (1993)
- [5] Y. Takahashi and K. Yamaguchi, *J. Mater. Sci.*, 25 3950 (1990)
- [6] V. E. Wood, J. R. Busch, S. D. Ramamurthi and S. L. Swartz, *J. Appl. Phys.*, 71 4557 (1992)
- [7] 浜田弘喜、師岡久雄、平井平八郎、電子通信学会論文誌、J64, 47 (1981)
- [8] Y. Matsui, M. Okuyama, N. Fujita and Y. Hamakawa, *J. Appl. Phys.*, 52 5107 (1981)
- [9] M. Kitakabe, T. Mitsuyu and K. Wasa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24 [Suppl. 24-2] 404 (1985)
- [10] M. Kitakabe and K. Wasa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24 [Suppl. 24-3] 33 (1985)
- [11] K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama and I. Ueda, *J. Appl. Phys.*, 60 361 (1986)
- [12] R. Takayama, Y. Tomita and A. Abe, *ITEJ Technical Report*, 11 5 (1987)
- [13] Aykan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 51 577 (1968)
- [14] I. Kanno, T. Kamada, S. Hayashi, M. Kitagawa and T. Hirano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 L950 (1993)
- [15] H. Tanaka, H. Tabata, T. Kawai and S. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 L451 (1994)
- [16] Okada et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 96 687 (1988)
- [17] S. L. Swartz, D. A. Seifert and G. T. Noel, *Ferroelectrics*, 93 37 (1989)
- [18] Hwang et al., *J. Electro Mater.*, 22 707 (1993)
- [19] Mihara et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31 1872 (1993)
- [20] H. Funakubo et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 4175 (1993)
- [21] R. A. Lipeles, N. A. Ives and M. S. Leung, *Science of CERamic Chemical Processing*, ed. L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons, New York, pp.320 (1986)
- [22] B. A. Tuttle, R. W. Schwartz, D. H. Doughty and J. A. Voigt, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 200 159 (1990)
- [23] Y. Takahashi, Y. Matsuoka, K. Yamaguchi, M. Matsuki and K. Kobayashi,

- J. Mater. Sci., 25 3960 (1990)
- [24] N. Tohge, S. Takahashi and T. Minami, J. Am. Ceram. Soc., 74 67 (1991)
- [25] S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, Y. Araki, M. Saitoh and S. Ogasahara,
J. Am. Ceram. Soc., 75 2785 (1992)
- [26] M. Klee, R. Eusemann, R. Waser, W. Brand and H. van Hal,
J. Appl. Phys., 72 1566 (1992)
- [27] A. Okada, J. Appl. Phys., 49 4495 (1978)
- [28] R. N. Castellano and L. G. Feinstein, J. Appl. Phys., 50 4406 (1979)
- [29] S. B. Krupanidhi, M. Sayer, K. El-Assal, C. K. Jen and G. W. Farnell,
J. Can. Ceram. Soc., 53 28 (1984)
- [30] M. Sayer, Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr., 6th, 560 (1986)
- [31] A. Croteau, S. Matsubara, Y. Miyasaka and N. Shohata,
Jpn. J. Appl. Phys., 26 [Suppl. 26-2] 18 (1987)
- [32] T. Okamura, M. Adachi, T. Shiosaki and A. Kawabata,
Jpn. J. Appl. Phys., 30 1034 (1991)
- [33] H. Achard, D. Lafond, B. Bechevet and J. P. Joly, Ferroelectrics, 128 31 (1992)
- [34] K. Hirata, N. Hosokawa, T. Hase, T. Sakuma and Y. Miyasaka,
Jpn. J. Appl. Phys., 31 3021 (1992)
- [35] S. B. Krupanidhi, H. Hu and V. Kumar, J. Appl. Phys., 71 376 (1992)
- [36] K. Saito, J. H. Choi, T. Fukuda and M. Ohue, Jpn. J. Appl. Phys., 31 L1260 (1992)
- [37] S. T. McKinstry, H. Hu, S. B. Krupanidhi, P. Chindaudom, K. Vedam and
R. E. Newnham, Thin Solid Films, 230 15 (1993)
- [38] S. Otsubo, T. Maeda, T. Minamikawa, Y. Yonezawa, A. Morimoto and T. Shimizu,
Jpn. J. Appl. Phys., 29 L133 (1990)
- [39] C. K. Chiang, W. Wong-NG, P. K. Schenck, L. P. Cook, M. D. Vaudin, P. S. Brody,
B. J. Rod and K. W. Bennett, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 230 321 (1992)
- [40] H. Zhang, H. Moilanen, A. Uusimaki, S. Leppavuori and R. Rautioaho,
J. Electr. Mater., 22 419 (1993)
- [41] J. H. Choi and H. G. Kim, J. Appl. Phys., 74 6413 (1993)
- [42] H. Yamazaki, T. Tsuyama, I. Kobayashi and Y. Sugimori,
Jpn. J. Appl. Phys., 31 2995 (1992)

- [43] H. Tomonari, T. Ishiu, K. Sakata and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31 2998 (1992)
- [44] H. Funakubo, K. Imashita, K. Matsuyama, K. Shinozaki and N. Mizutani,
J. Ceram. Soc. Jpn., 102 795 (1994)
- [45] K. Nassau, C. A. Wang and M. Grasso, *J. Am. Ceram. Soc.* 62 74 (1978)
- [46] Pfoertsch et al., Penn State University Park, Pennsylvania, USA.,
 JCPDS Grant-in-Aid Report (1984) (ICDD card No. 35-1464)
- [47] S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, T. Morishita and Y. Ito,
J. Am. Ceram. Soc., 75 1701 (1992)
- [48] 余語利信・森下敏之・伊藤容弘・天竺桂洋・鈴木一行・菊田浩一・平野眞一、
 日本セラミックス協会 第14回電子材料研究討論会講演予稿集、pp51 (1994)
- [49] M. Inada, Japanese National Technical Report, 23 95 (1977)
- [50] M. Lejeune and J. P. Boilot, *Ceram. Int.*, 8 99 (1982)
- [51] S. Y. Chen, C. M. Wang and S. Y. Cheng, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 2506 (1991)
- [52] M. Lejeune and J. P. Boilot, *Ceram. Int.*, 9 119 (1983)
- [53] S. L. Swartz and T. R. Shrout, *Mat. Res. Bull.*, 17 1245 (1982)
- [54] F. Chaput and J. P. Boilot, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 1335 (1989)
- [55] L. F. Francis, Y. J. Oh and D. A. Payne, *J. Mater. Sci.*, 25 5007 (1990)
- [56] K. Okuwada, M. Imai and K. Kakuno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28 L1271 (1989)
- [57] K. Okuwada, S. Nakamura, M. Imai and K. Kakuno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29 1153 (1990)
- [58] K. Okuwada, S. Nakamura, M. Imai and K. Kakuno,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 204 557 (1991)
- [59] K. Okuwada, S. Nakamura, M. Imai and K. Kakuno,
Jpn. J. Appl. Phys., 30 L1052 (1991)
- [60] V. E. Wood, J. R. Busch, S. D. Ramamurthi and S. L. Swartz,
J. Appl. Phys., 71 4557 (1992)
- [61] M. C. Jiang and T. B. Wu, *J. Mater. Res.*, 9 1879 (1994)
- [62] K. L. Saenger, R. A. Roy, D. B. Beach and K. F. Etzold,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 285 421 (1993)
- [63] H. P. Rooksby, *Phys. Chem. Glass*, 5 20 (1964)
- [64] 井本文夫・高瀬博、*窯業協会誌*、94 937 (1986)
- [65] N. Kleda, Private Communication, (1995)

- [66] K. S. Mazdhyasni, R. T. Dolloff and J. S. Smith II, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 523 (1969)
- [67] J. Fukushima, K. Kodaira and T. Matsushita, *Ceram. Bull.*, 55 1064 (1976)
- [68] M. I. Yanovskaya, N. Ya. Turova, E. P. Turevskaya, A. V. Novoselova, Yu. N. Venevtsev, S. I. Sagitov and E. M. Soboleva, *Inorg. Mater.*, 17 221 (1981)
- [69] 吉村昌弘著、『季刊化学総説3・珍しい原子価状態』、pp.128、
日本化学会編、学会出版センター
- [70] J. Pannetier, *J. Phys. Chem. Solids*, 34 583 (1973)
- [71] W. W. Barker, P. S. White and O. Knop, *Can. J. Chem.*, 54 2316 (1976)
- [72] K. Kato, FORTRAN 77 program to calculate electrostatic site potentials and Madelung energies of ionic crystals by Fourier method (1991)
- [73] M. A. Subramanian, G. Aravamudan and G. V. Subba Rao, *Prog. Solid State Chem.*, 15 55 (1983)
- [74] N. Wakiya, A. Saiki, N. Ishizawa, K. Shinozaki and N. Mizutani, *Mat. Res. Bull.*, 28 137 (1993)
- [75] F. Beech, W. M. Jordan, C. R. A. Catlow, A. Santoro and B. C. H. Steele, *J. Solid State Chem.*, 77 322 (1988)
- [76] C. Cascales and I. Rasines, P. G. Casado and J. Vega, *Mat. Res. Bull.*, 20 1359 (1985)
- [77] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst.*, B41 244 (1985)
- [78] N. E. Brese and M. O'Keeffe, *Acta Cryst.*, B47 192 (1991)
- [79] I. D. Brown, *J. Solid State Chem.*, 82 122 (1989)
- [80] R. D. Shannon, R. A. Oswald, J. B. Parise, B. H. T. Chai, P. Byszewski, A. Pajaczowska and R. Sobolewski, *J. Solid State Chem.*, 98 90 (1992)
- [81] A. I. Martynov and S. S. Batsanov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 25 1737 (1980)
- [82] Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, Sets 1-44 (1994)

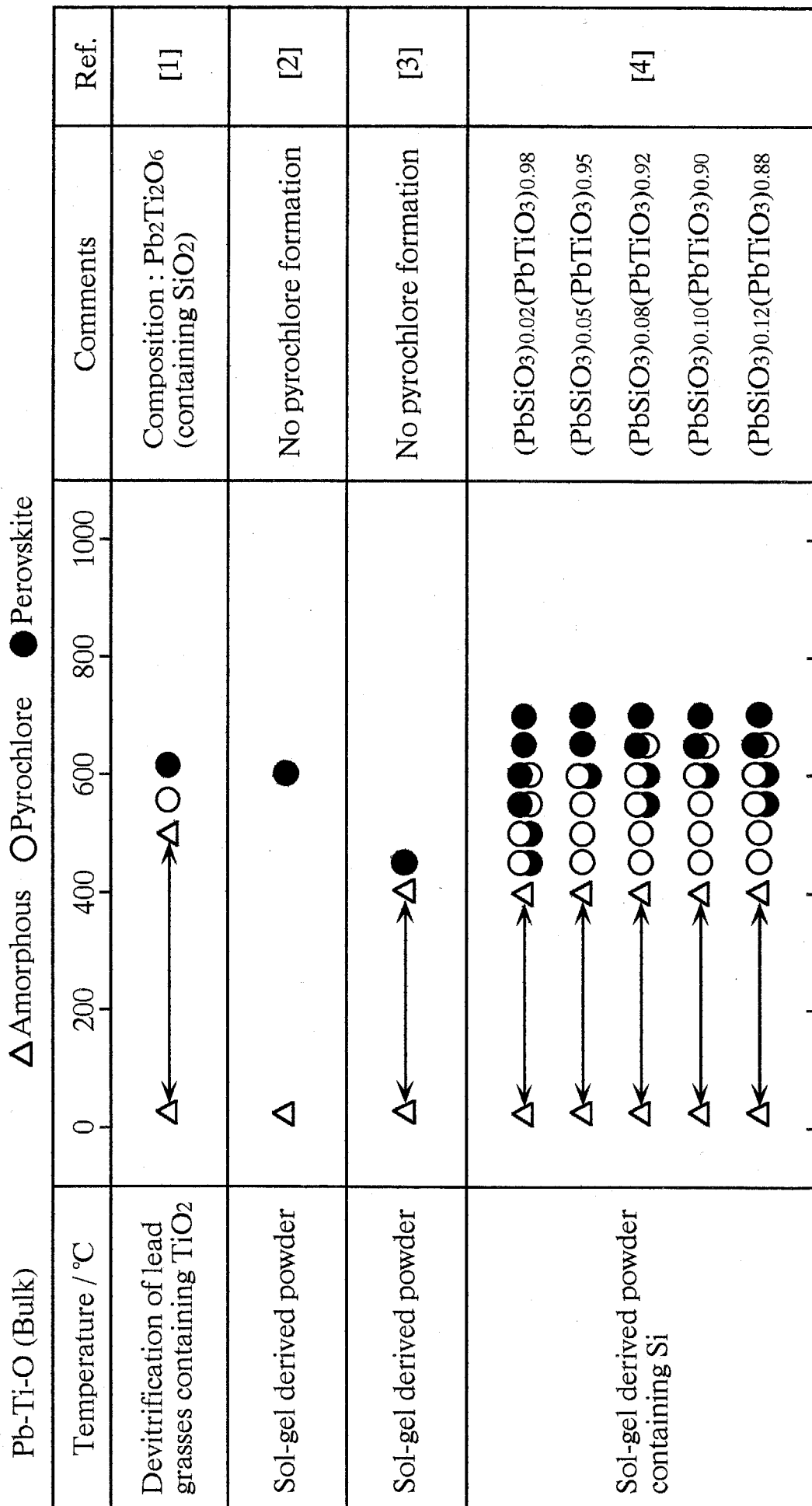


Figure 6-1 Change of resultant phases with temperature in Pb-Ti-O system (bulk).

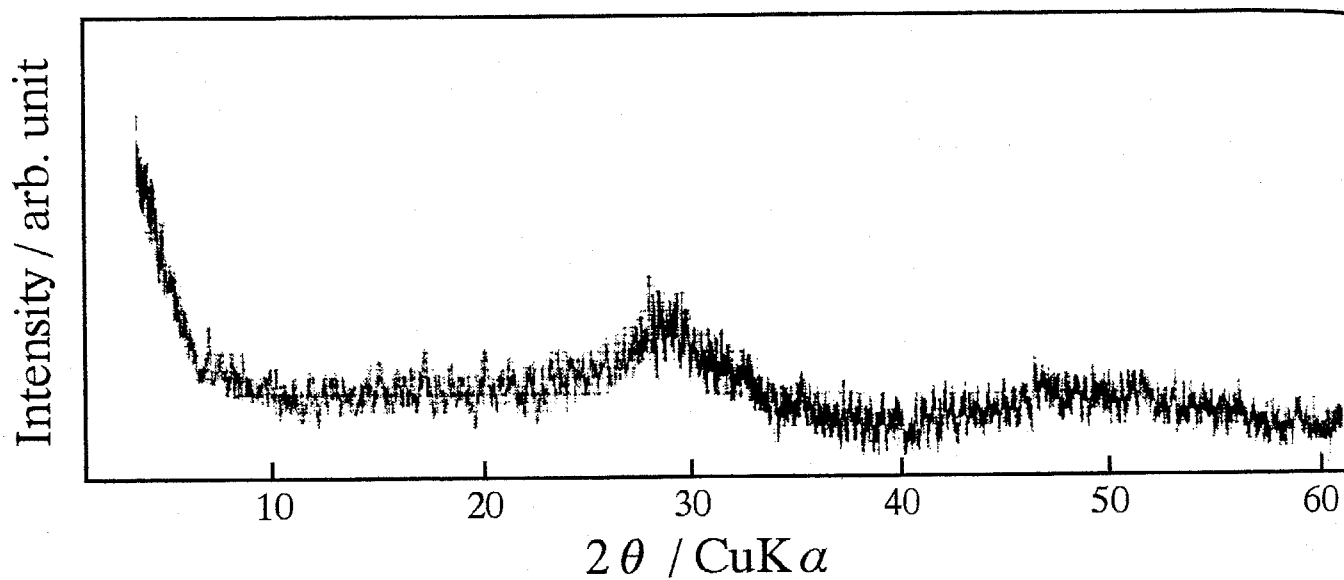


Figure 6-2 X-ray diffraction pattern for dried lead-titanate gel (after Gurkovich et al. [2]).

Pt (Thin film) Δ Amorphous \circ Pyrochlore \bullet Perovskite \blacktriangle Pb \square PbTi₃O₇ \diamond TiO₂

Temperature / °C	0	200	400	600	800	1000	Comments	Ref.
Sol-gel dip coating [on SiO ₂ grass]	$\Delta \leftrightarrow$		$\Delta \circ$	\circ	\bullet		Thickness = 14nm Thickness = 41nm Thickness = 67nm Thickness = 94nm Thickness = 120nm	[5]
[on Pt]			\circ				Thickness = 14nm	
Sol-gel dip coating [on sapphire]					\bullet			[6]
RF-sputtering [on Sapphire]	As-depo		\circ	\bullet			Thickness = 0.7 μ m	[7]
RF-sputtering [on Pt]	As-depo		$\Delta \circ \leftarrow$				Thickness = 2.4 μ m	[8]
RF-sputtering [on Pt]	As-depo	$\Delta \leftarrow$	$\Delta \circ \leftarrow$	\circ	\bullet			[9, 10]
RF-sputtering [on MgO, Pt/MgO]	As-depo		\circ	\circ	\bullet		Thickness = 1 ~ 4 μ m	[11, 12]
Laser ablation [on SrTiO ₃]	As-depo		$\Delta \circ$	\bullet	\circ	\diamond	Thickness = 50 ~ 70nm	[15]
Multi ion beam sputtering and ion assisted deposition [on MgO]	As-depo		\circ	\bullet	(Ion assisted)		Thickness = 35nm	[14]
MOCVD [on Si, Sapphire, MgO]	As-depo		\circ	\bullet				[16]
MOCVD [on SiO ₂ /Si]	As-depo		\circ	\bullet			Thickness = 200 ~ 400nm	[18]
Sputter assisted plasma CVD [on Pt/Glass]	As-depo		\bullet				Thickness = 0.5 μ m	[19]
MOCVD [on Pt/SiO ₂ /Si]	As-depo			\bullet			Thickness = 0.3 μ m 以下	[20]

Figure 6-3 Change of resultant phases with temperature in Pb-Ti-O system (thin film).

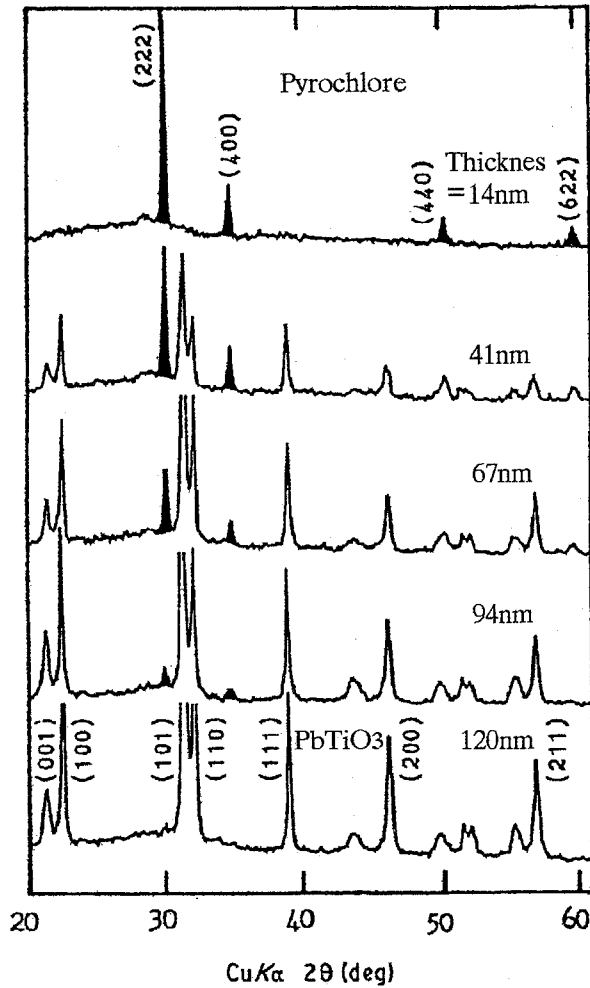


Figure 6-4 Effect of the thickness on the modification of sol-gel derived PT films at 500°C (after Takahashi et al. [5]).

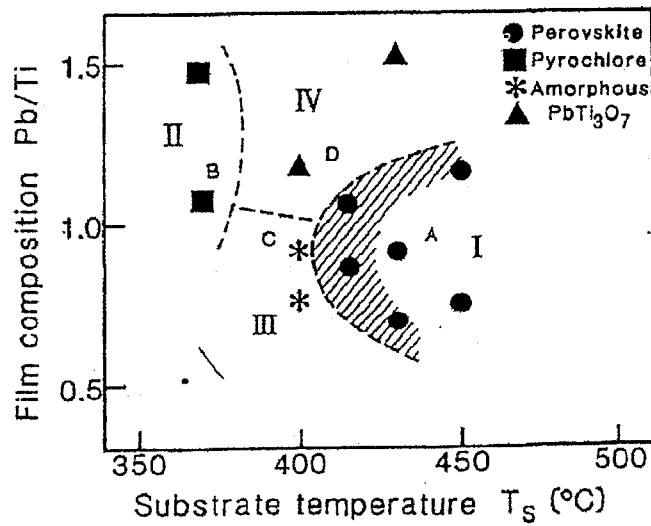


Figure 6-5 Relationship between Pb/Ti ratio and substrate temperature on Multi ion beam sputter (after Kanno et al. [14]).

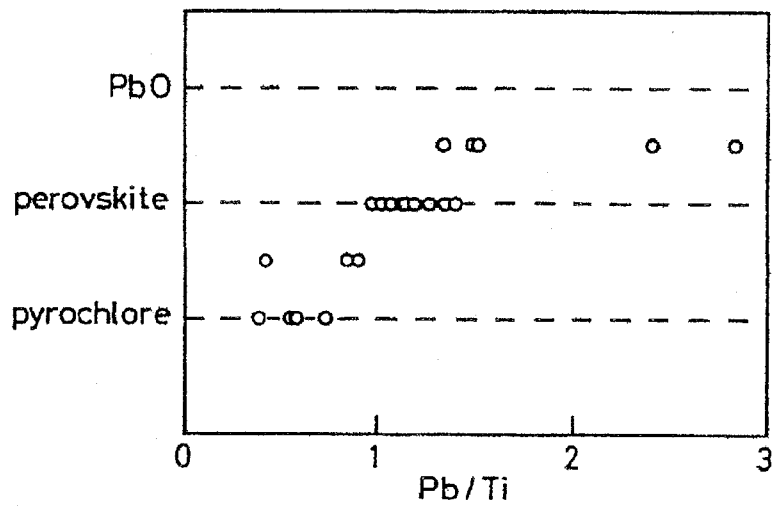


Figure 6-6 Relationship between resultant phases and Pb/Ti ratio of PbTiO_3 thin films prepared by sputter assisted plasma CVD (after Mihara et al. [19]).

PZT (Thin film, sol-gel dip coating) Δ Amorphous \circ Pyrochlore \bullet Perovskite \blacktriangle Pb \square PbTi₃O₇ \diamond TiO₂ \blacktriangledown PbO

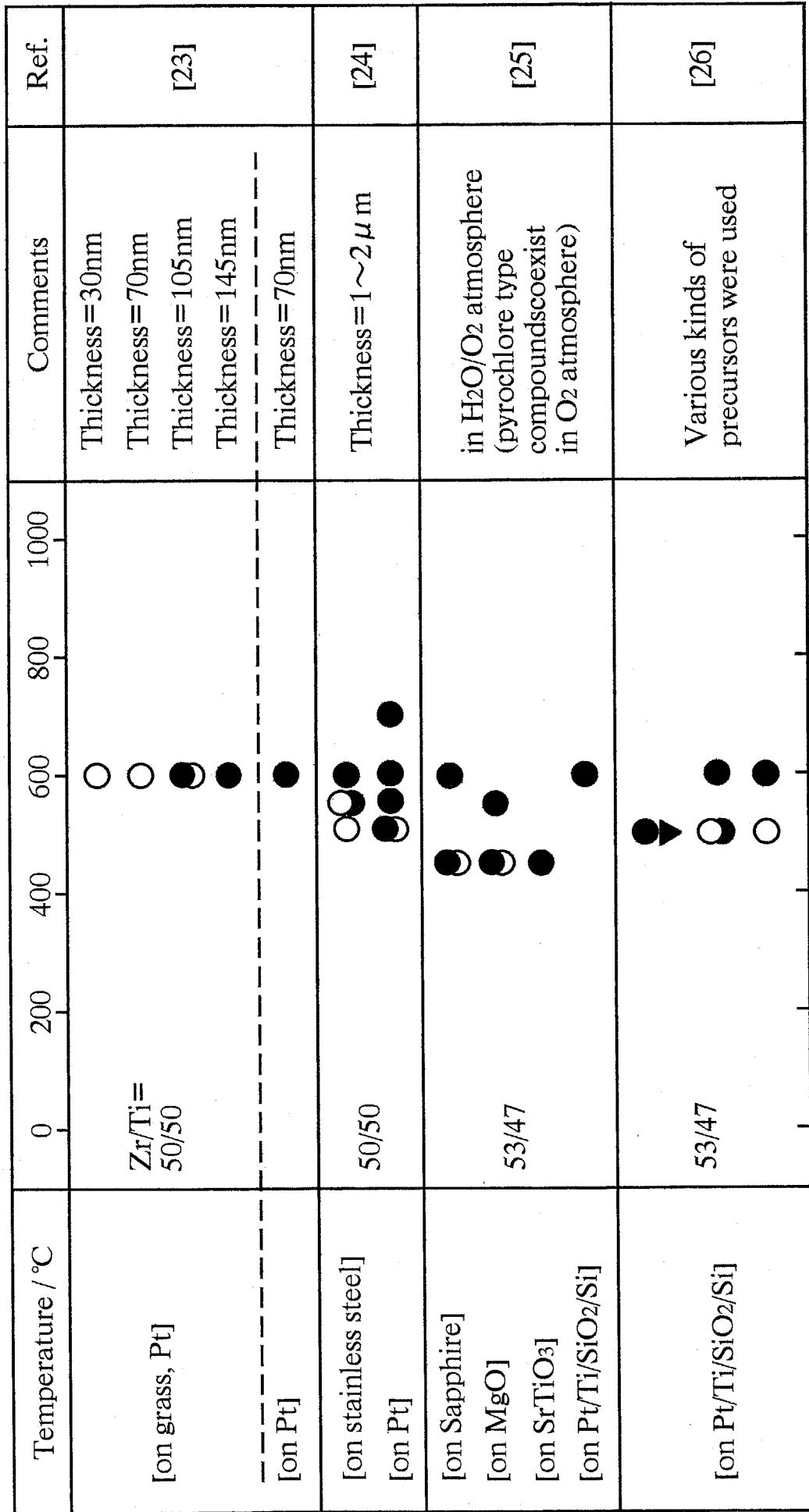


Figure 6-7 Change of resultant phases with temperature in Pb-Zr-Ti-O system (thin film prepared by sol-gel dip coating).

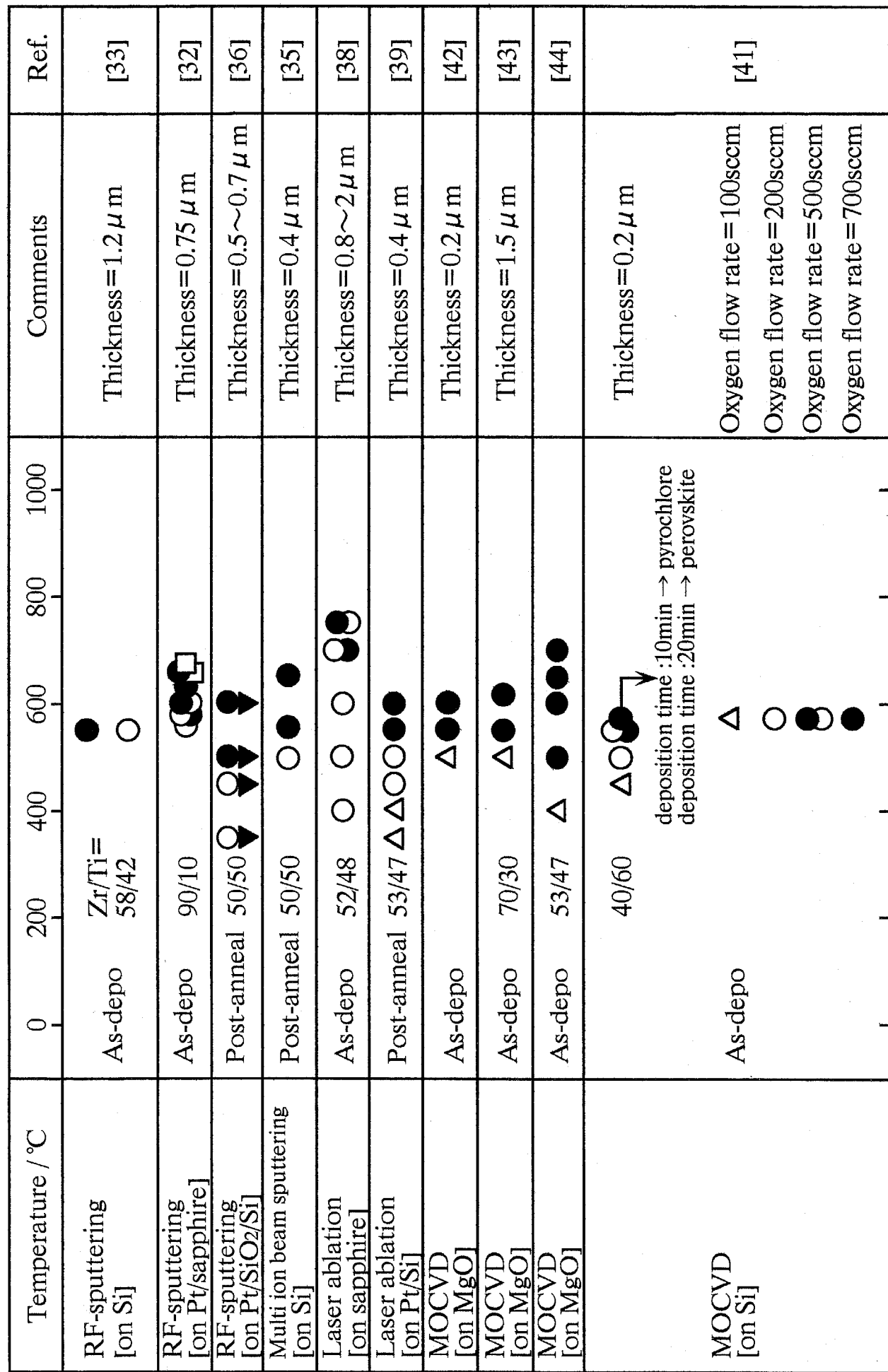


Figure 6-8 Change of resultant phases with temperature in Pb-Zr-Ti-O system (thin film prepared by sputtering, ablation and MOCVD).

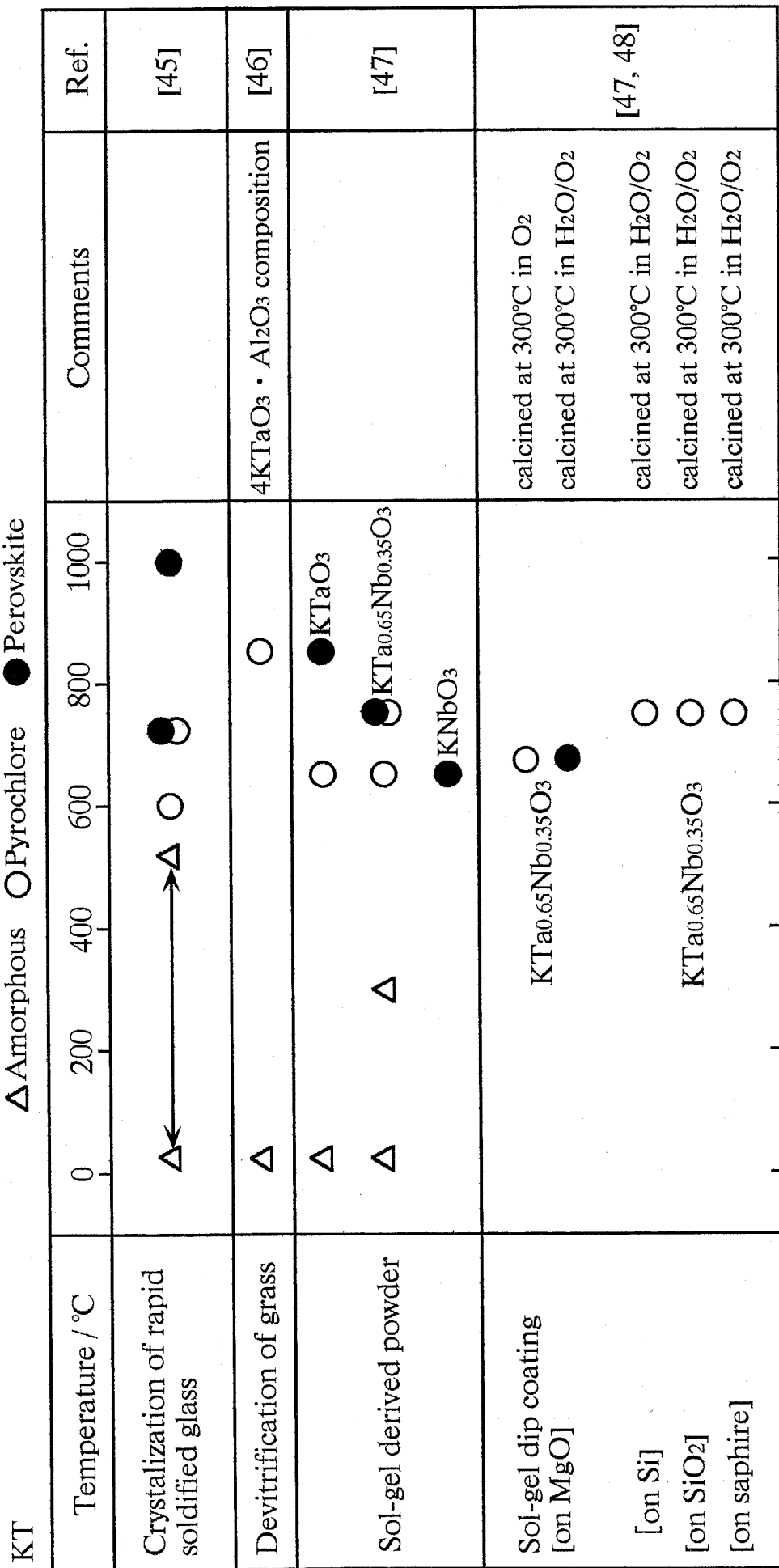


Figure 6-9 Change of resultant phases with temperature in K-Ta(Nb)-O system.

Pb-Mg-Nb-O (Bulk)	Δ Amorphous \circ Pyrochlore \bullet Perovskite ∇ MgO	Ref.
Temperature / °C		[49]
Solid state reaction	Analyzed by DTA	[49]
Solid state reaction	Analyzed by DTA	[52]
Solid state reaction	Columbite method (stoichiometric composition) Columbite method (2mol% MgO excess)	[53]
Sol-gel derived powder		[54]
Sol-gel derived powder		[55]

Figure 6-10 Change of resultant phases with temperature in Pb-Mg-Nb-O system (bulk).

Pb-Mg-Nb-O (Thin film) Δ Amorphous \circ Pyrochlore \bullet Perovskite ∇ MgO

Temperature / °C	0	200	400	600	800	1000	Comments	Ref.
Sol-gel dip coating [on MgO]				\circ \circ	\circ \circ \bullet	\bullet	rapid thermal anneal	[56]
Sol-gel dip coating [on MgO]			\circ \bullet	\circ \bullet	\bullet		rapid thermal anneal	[57]
Sol-gel dip coating [on MgO]			\circ	\circ \bullet	\bullet \bullet	\bullet	rapid thermal anneal	[58]
Sol-gel dip coating [on Pt/Ti/SiO ₂ /Si]			\circ \circ \circ \circ \circ	\circ \circ \circ \bullet	\bullet		rapid thermal anneal	[59]
RF-sputtering	0.7PMN-0.3PT composition						Thickness = 1.4 μ m	
[on bare Si]				\circ \bullet	\bullet			
[on SiO ₂ /Si]				\bullet	\bullet			
[on Pt/SiO ₂ /Si]				\bullet	\bullet			
[on Pt/Ti/SiO ₂ /Si]				\circ \bullet	\bullet			
[on Pt/Ti/SiO ₂ /Si]			excess PbO : 10mol%	\circ \bullet	\bullet			[61]
[on Pt/Ti/SiO ₂ /Si]			excess PbO : 30mol%	\circ \bullet	\bullet			
[on Pt/Ti/SiO ₂ /Si]			excess PbO : 40mol%	\bullet	\bullet			
[on Pt/Ti/SiO ₂ /Si]				\bullet	\bullet			
[on Pt/Ti/SiO ₂ /Si]				\bullet \circ	\bullet			
[on Pt/Ti/SiO ₂ /Si]				\bullet \circ	\bullet			
[on Pt/Ti/SiO ₂ /Si]				\bullet \circ	\bullet			

Figure 6-11 Change of resultant phases with temperature in Pb-Mg-Nb-O system (thin film).

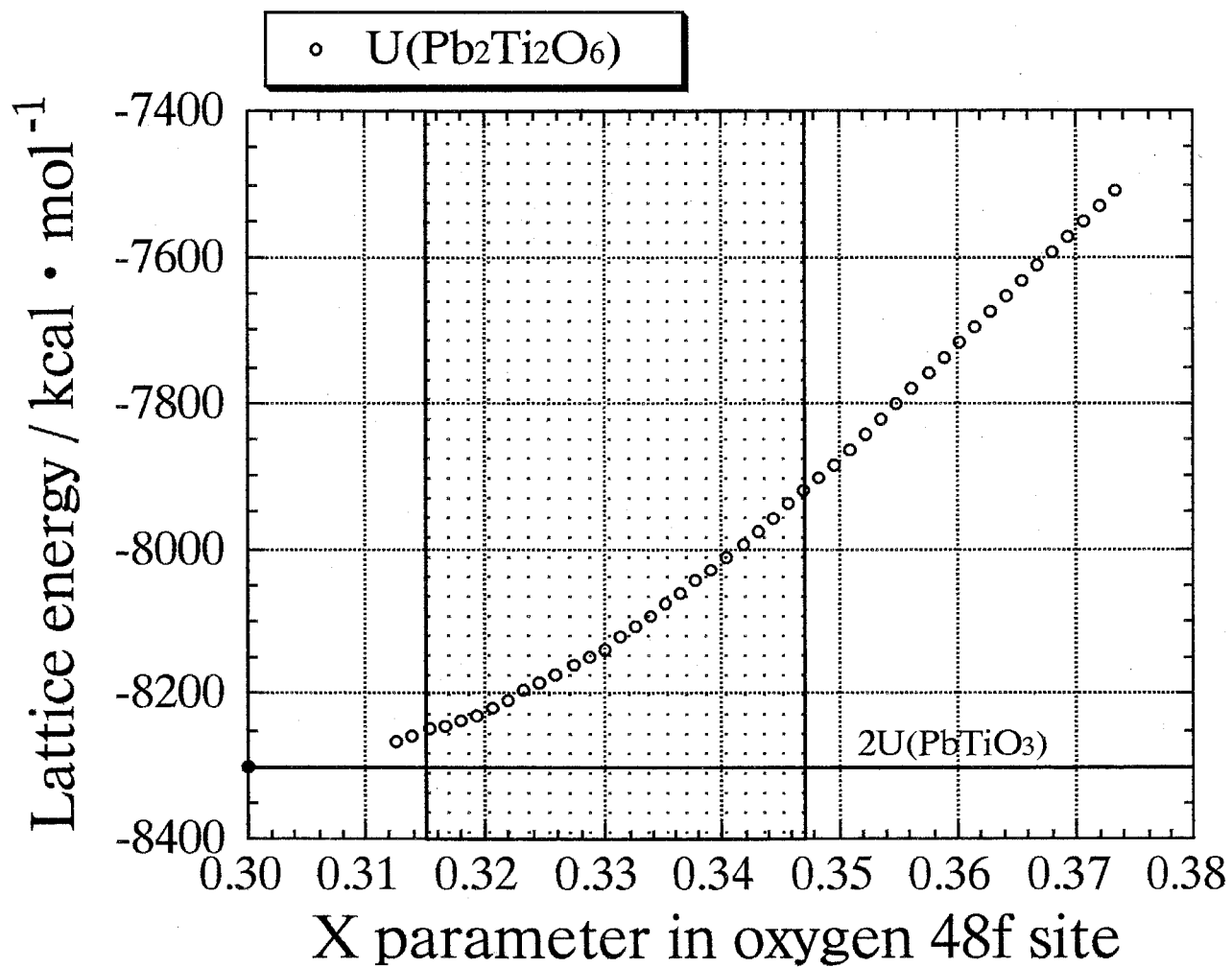


Figure 6-12 Change of lattice energy in Pb₂Ti₂O₆ with X parameter in oxygen 48f site.

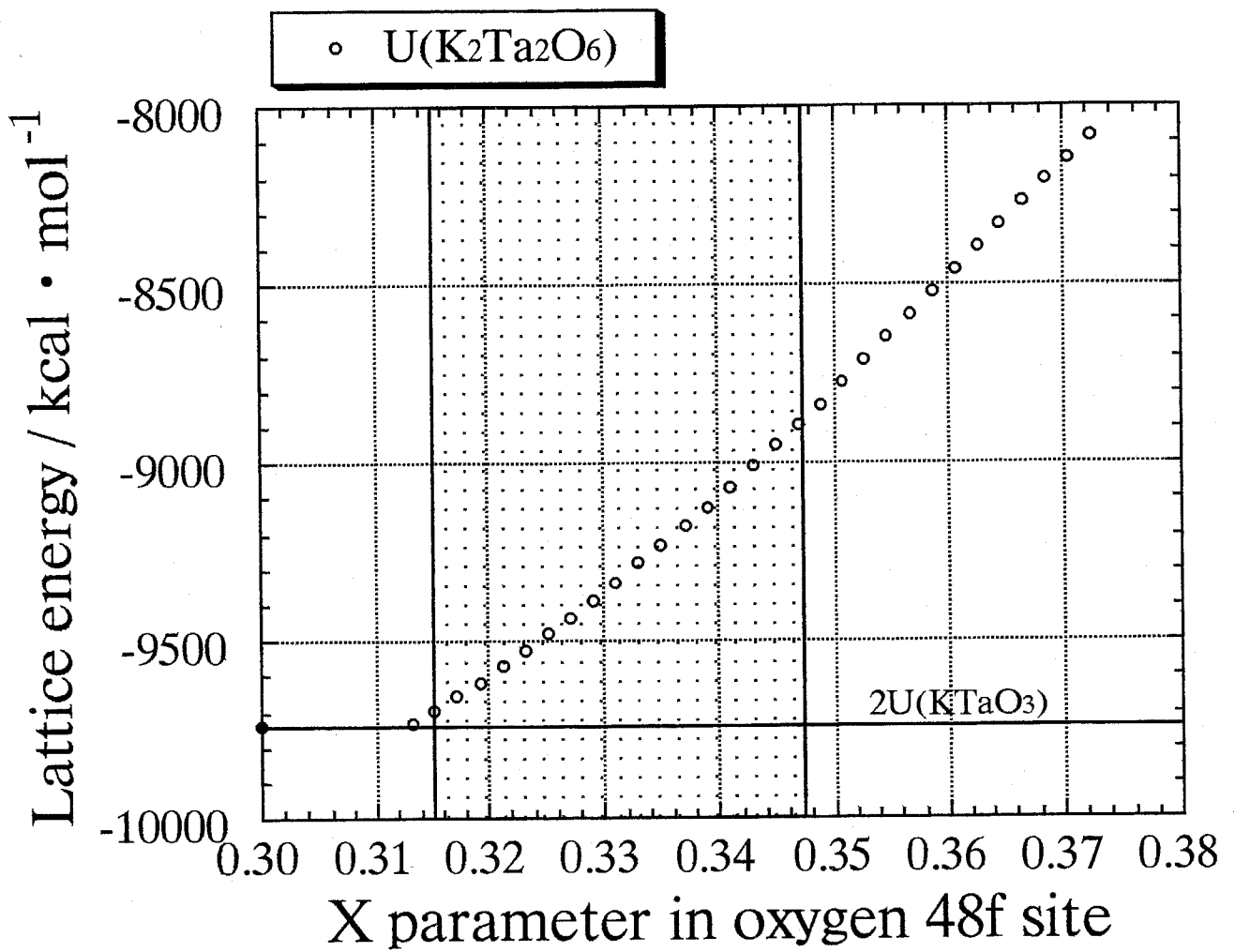


Figure 6-13 Change of lattice energy in K₂Ta₂O₆ with X parameter in oxygen 48f site.

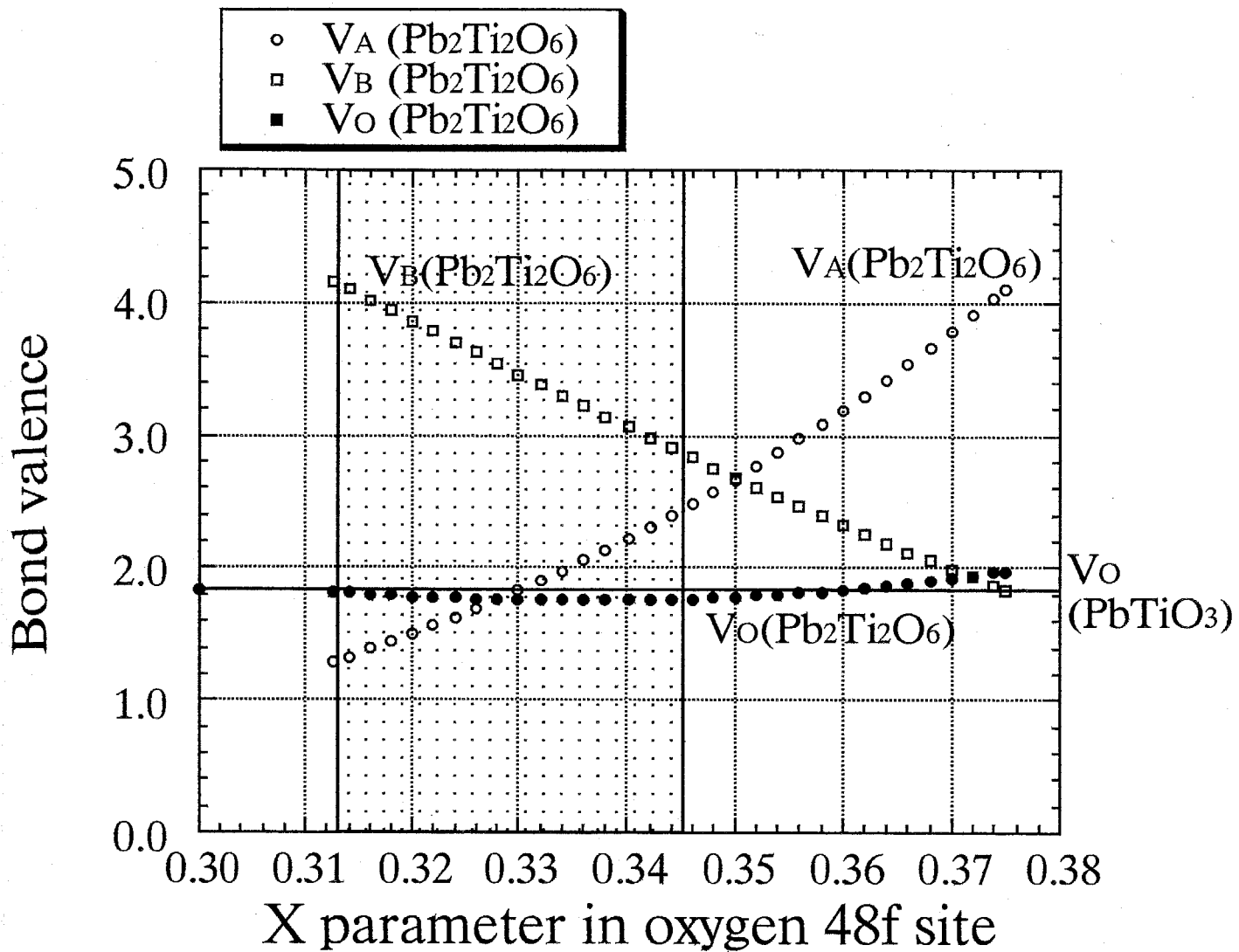


Figure 6-14 Change of bond valence in $Pb_2Ti_2O_6$ with X parameter in oxygen 48f site.

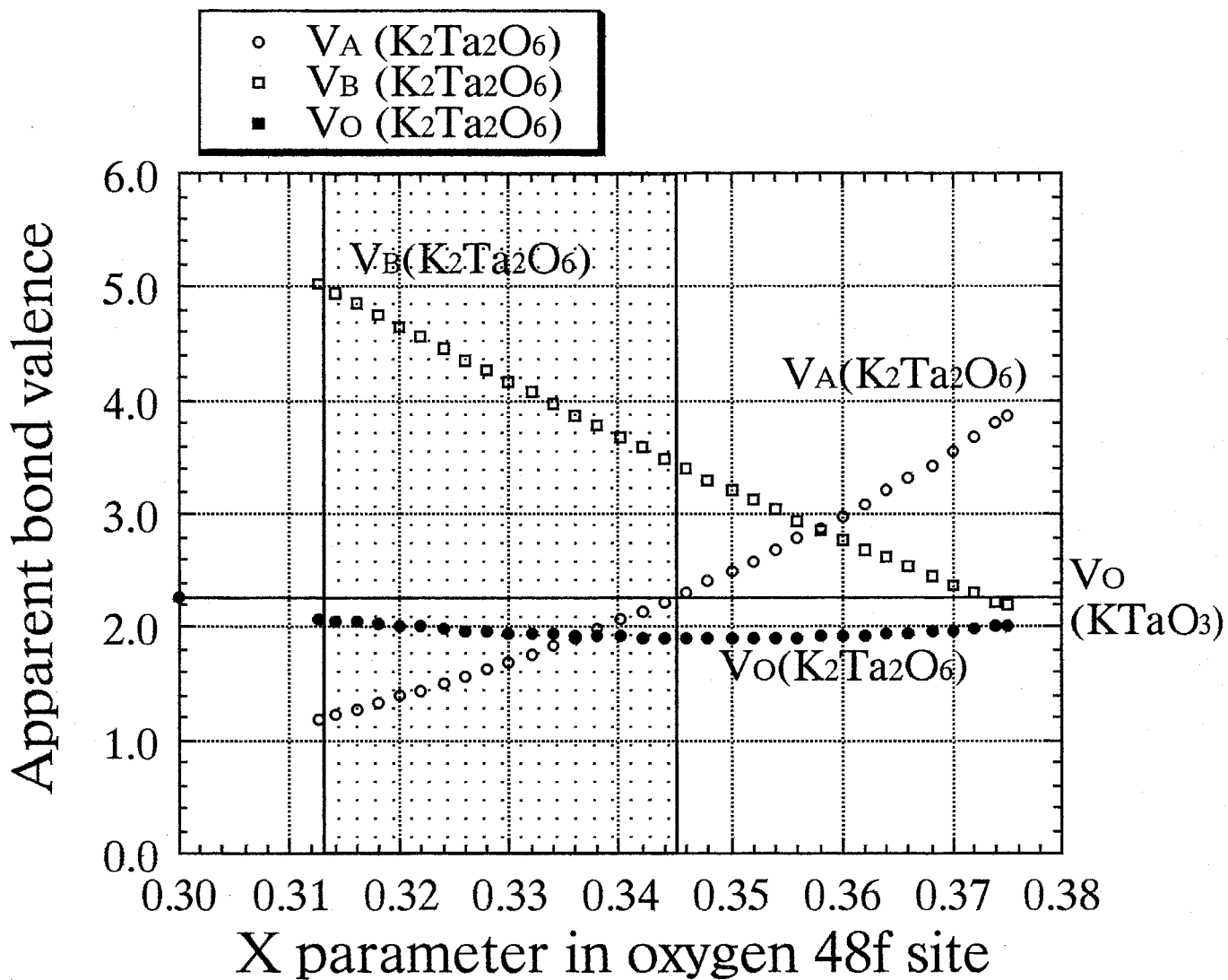


Figure 6-15 Change of bond valence in $K_2Ta_2O_6$ with X parameter in oxygen 48f site.

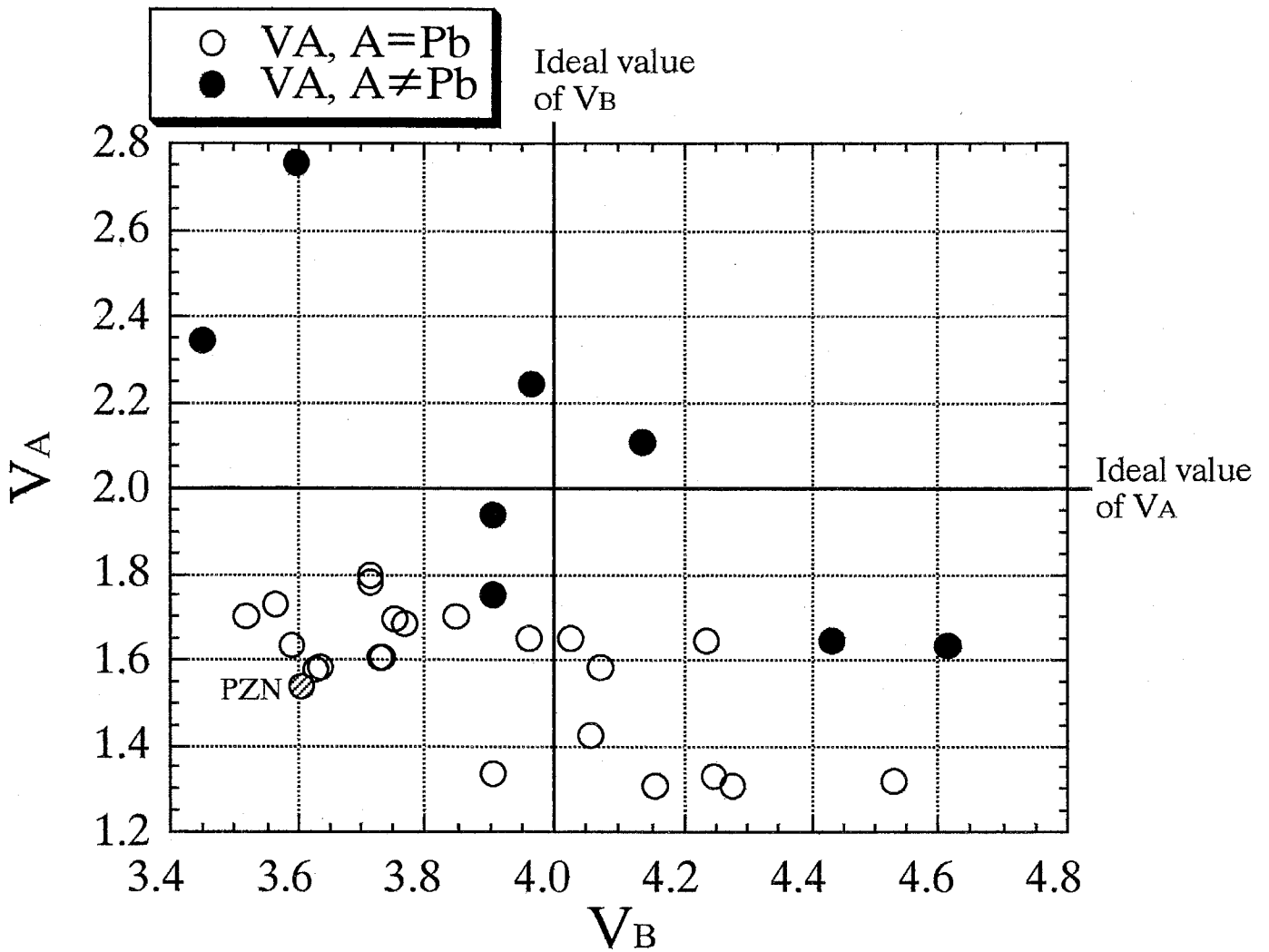


Figure 6-16 Relationship between V_A and V_B in $A^{2+}(B',B'')^{4+}O_3$ type perovskite type compounds.

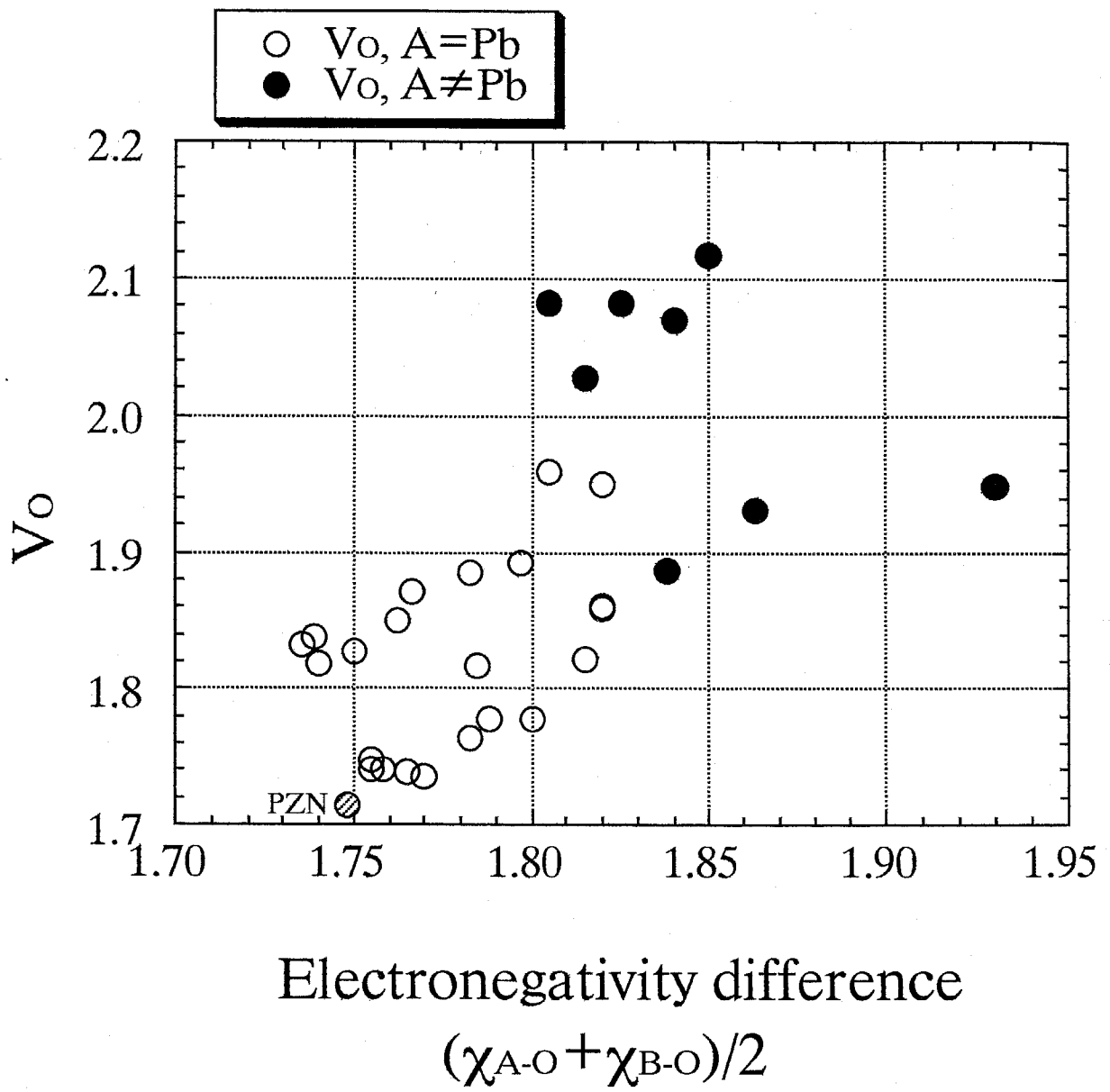


Figure 6-17 Relationship between V_o and electronegativity [81] difference $(\chi_{A-O} + \chi_{B-O})/2$.

Table 6-1 Result of bond valence calculation in Pb-Mg-Nb-O system.

	Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ [82]	Pb _{1.86} (Mg _{0.24} Nb _{1.76})O _{6.5} [74]	Pb _{1.5} Nb ₂ O _{6.5} [75]
a / nm	0.4049	1.06029(2)	1.05647(2)
X	—	0.3175(5)	0.3134(1)
V _A	1.58	1.86	1.80
V _B	3.63	4.32	4.92
V _O	1.74	1.83	1.93
V _{O'}	—	2.27	1.87

第7章 総括と今後の課題

7-1 総括

今日ペロブスカイト型複酸化物は誘電体、圧電体などの電子セラミックスの分野で幅広く利用されているが、鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の合成時にはしばしば常誘電相であるパイロクロア型複酸化物が生成する。本研究ではこの現象に注目し、パイロクロア型複酸化物をペロブスカイト型複酸化物の関連構造としてとらえ、両構造の相互関係および生成条件を結晶構造や結晶化学の観点から検討した。特に、 Pb^{2+} イオンは孤立電子対を持つために球対称の電子配置を持たず、結晶構造中で立体障害効果を持ちやすい点に注目し、このイオンがペロブスカイト型またはパイロクロア型複酸化物のAサイトを占有する場合の配位環境を、 Ca^{2+} イオンや Sr^{2+} イオンのような球対称の電子配置を持つイオンがAサイトを占有する場合の配位環境と比較し、両構造の安定性を検討した。本論文は7章からなり、以下に各章の概要を示す。

第1章「序論」ではパイロクロア型とペロブスカイト型構造の複酸化物の結晶構造や生成条件に関する既往の研究を概説し、本研究の目的と意義について述べた。

第2章「鉛を含まないパイロクロア型複酸化物の生成条件」では、球対称の電子配置を持つ2種類のイオンがパイロクロア型構造のAサイトを占有した、

$(\text{A}^{2+}, \text{A}^{4+})_2\text{B}^{4+}_2\text{O}_7$ 型複酸化物の生成条件を述べた。イオン半径と原子間距離の関係から、

$(\text{A}^{2+}, \text{A}^{4+})_2\text{B}^{4+}_2\text{O}_7$ 型パイロクロア構造の複酸化物が生成するには A^{2+} イオンは平面的に配位している6個の酸素イオンと接触せず、一方、 A^{4+} イオンはその平面に垂直方向に配位している2個の酸素イオンと接触している必要があることを明らかにした。また、この生成条件に基づいて合成を試みた結果、 $(\text{Ca}, \text{Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $(\text{Sr}, \text{Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $(\text{Cd}, \text{Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ および $(\text{Ca}, \text{Ce})_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ の4種類の新化合物の生成を見いだした。さらに、 $(\text{Ca}, \text{Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ および $(\text{Sr}, \text{Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ については単相が生成する領域およびこれらの電気伝導機構を明らかにした。

第3章「鉛を含むパイロクロア型複酸化物の生成条件」ではパイロクロア構造($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$)のAサイトを非球対称の電子配置を持つ Pb^{2+} イオンが占有した複酸化物の生成条件について述べた。パイロクロア型構造のAサイトを球対称の電子配置を持つイオンが占有した場合には式中の酸素量は7となるが、非球対称の電子配置を持つ Pb^{2+} イオンが占有した場合には孤立電子対の立体障害のため酸素量が6.5となり、Aサイトに陽イオンの欠損ができることを明らかにした。

第4章「鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の熱分解挙動」ではペロブスカイト型構造の $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)の単結晶を用いて熱分解時に生成するパイロクロア型複酸化物の組成や微構造および両複酸化物の結晶構造の相互関係について述べた。 PbO が自由に揮散できる条件でPMNの単結晶を加熱すると、 PbO の揮散を伴って熱分解が表面から内部方向に向かって進行し、進行中には MgNb_2O_6 の表面の領域と主にパイロクロア型複酸化物の領域および内部の未分解物の領域からなる明確な3層から構成されることを見いだした。また、パイロクロア構造への分解は BO_6 八面体の微小回転がきっかけとなって引き起こされていることを明らかにした。

第5章「鉛を含むペロブスカイト型複酸化物の結晶構造の安定性と生成条件」では、常圧での固相法では生成しないペロブスカイト型構造の $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN)の安定化機構について述べた。PZNのペロブスカイト型複酸化物はAサイトの Pb^{2+} イオンの一部を球対称の電子配置を持つイオンで置換すると単相が得られるが、これは置換により Pb^{2+} イオンの立体障害効果が減少したためであることを明らかにした。さらに、PZN以外の鉛含有ペロブスカイト型複酸化物の単相生成の一般的な条件を見いだした。

第6章「ペロブスカイト型とパイロクロア型複酸化物の結晶構造の安定性の比較」では鉛含有ペロブスカイト型複酸化物の合成時にパイロクロア型複酸化物が共存しやすい原因について述べた。格子エネルギー計算の結果、両複酸化物の格子エネルギーの差は小さいことや、結合原子価論に基づく計算から、酸素と陽イオンの結合がパイロクロア型の方がペロブスカイト型よりも強固であることを見だし、それがペロブスカイト型複酸化物の単相を得るのが難しい原因であることを明らかにした。

第7章「総括と今後の課題」では、本研究で得られた結果を総括し、今後の研究課題について述べた。

7-2 今後の課題

本研究の今後の課題の一つとして、アモルファスからペロブスカイト型複酸化物が結晶化する反応の途中段階で出現するパイロクロア型複酸化物の組成の検討があげられる。すなわち、中間相として生成するパイロクロア型複酸化物はアモルファスを構成しているすべての元素から構成されているのか、一部の元素から構成されているのかを明らかにする必要がある。

ゾルゲル法で合成したPTやBTのアモルファスの粉末X線回折図形には $2\theta = 29^\circ$ 付近にブロードなピークが見られるが、この位置はパイロクロア型複酸化物の最強線である

(222)回折ピークと一致する。このことは、アモルファス中にパイロクロア型複酸化物の基本構造が短距離秩序として存在している可能性を示唆していると考えられる。そこで、アモルファス中にクラスターを仮定してVD-X α 法等を用いてこの点を検討していきたい。

本研究ではAサイトはまたはBサイトに電荷や大きさの異なる2種類以上の陽イオンが占有して構成されているペロブスカイトならびにパイロクロア型複酸化物に関して生成条件ならびに安定性を議論した。しかしながら、各サイトを電荷や大きさならびに化学的性質が異なる陽イオンが占有する場合にはイオンの種類によってポテンシャルや局所構造は大きく変化すると考えられる。本研究では第6章で格子エネルギーの計算は行ったものの、Bサイトは平均価数をとる仮想元素が占有するモデルで計算を行い、価数が異なる個々のイオンの作るポテンシャルの値を求めることができなかった。これはEvaldの方法を用いて小さい格子に対して級数を計算しているためである。今後は1000個程度の格子を対象としてポテンシャルの計算を行う必要があるだろう。また、局所構造についても本研究ではほとんど議論できなかった。そこでEXAFSを用いて局所構造を明らかにする必要もあると考えられる。特にPZNとPMNの局所構造の違いを比較することにより、ペロブスカイト型複酸化物の安定性に関する知見を得ていきたい。

本研究では3章から7章にかけてPb²⁺イオンの持つ孤立電子対の立体障害効果の検討に基づきペロブスカイト型ならびにパイロクロア型複酸化物な安定性を検討した。しかしながら、これらの章で考察した孤立電子対の収納される環境は種々の化合物の構造解析結果から推定したにすぎない。本来孤立電子対の収納される方向は実際に観測されるべきものである。しかしながら、孤立電子対はわずか2個の電子から構成されており、Pb²⁺イオンやNb⁵⁺のような重元素から構成されている化合物の中でその存在位置を特定することは通常のX線を用いる解析法ではほとんど不可である。そこで、SORのような超強力な線源を用いて、電子密度を厳密に計算する必要があると考えている。

第6章では準安定なPZNの単結晶がPbOのフラックス中から育成できる理由をオストワルドの段階則を用いて説明した。また、第7章では種々の系に対して自由エネルギーの温度変化を推定した。ここで提案した自由エネルギーの温度変化の裏付けをとるためにはそれぞれの系に対してペロブスカイト型およびパイロクロア型複酸化物の融点のデータが必要である。しかしながら、実際にはこれらのデータは報告されていない。そこで今後DTA等を用いてこれらのデータを収集する必要がある。

Study on the crystal chemistry of lead containing pyrochlore and perovskite type compounds

Naoki Wakiya

Introduction

Perovskite type compounds have been widely used as dielectric and piezoelectric materials. It is well known that undesirable pyrochlore type compounds often form on the synthesis of lead containing perovskite type compounds.

Pyrochlore type compounds can be classified into two groups and electron configuration of A site cation is responsible to the oxygen nonstoichiometry. In the case, A site cations are spherical such as Ln^{3+} (Ln represents rare earth elements), Ca^{2+} and Sr^{2+} , pyrochlore type compounds do not have vacancies at any sites and their general formula is $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$. On the other hand, in the case A site cations are not spherical cations, pyrochlore type compounds have vacancies at A and O sites and their general formula is $\text{A}_{2-y}\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'_x$.

In this work, pyrochlore type compounds were classified according to the existence of Pb^{2+} cation at the A site, and for each system, formation conditions were proposed from the point of crystal chemistry. Moreover in this work, mutual relationship between perovskite and pyrochlore was also investigated.

Formation conditions for pyrochlore type compounds which do not contain Pb at the A site

In this section only spherical cations were discussed as A site cations. So far there were only few reports on the synthesis of pyrochlore type compounds with mixed cations at the A site, that is, $(\text{A}^{2+}, \text{A}^{4+})_2\text{B}^{4+}_2\text{O}_6\text{O}'$ type. In this study, formation conditions for this type were proposed from the point of crystal structure.

For pyrochlore type compounds with general formula, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$, it was reported

that interatomic distance between A and O site cations is longer than the sum of ionic radii and interatomic distance between A and O' is shorter than that of ionic radii.

Therefore it is expected that following formation conditions should be required for the stability of the pyrochlore type compound with mixed cations at the A site.

For A^{2+} cations which have large ionic radii, the A^{2+} cation should be apart from puckered hexagonal ring of six oxygen ions. This situation is expressed by the following; $\Delta d(A^{2+}-O) = d(A-O) - (r_A + r_O) > 0$, where $d(A-O)$ is interatomic distance between A and O ions and $r_A + r_O$ are ionic radii of A and O ions respectively.

For A^{4+} cations which have small ionic radii, the A^{4+} cation should be contacted with two oxygen ions normal to the mean plane of the hexagon. This situation is expressed by the following; $\Delta d(A^{4+}-O') = d(A-O') - (r_A + r_{O'}) < 0$, where $d(A-O')$ is interatomic distance between A and O' ions.

To ascertain the hypothesis, pyrochlore type compounds were tried to synthesize for various combinations of cations. Fig. 1 shows relationship between $\Delta d(A^{2+}-O)$ and $\Delta d(A^{4+}-O')$. In Fig. 1, closed symbols indicate the combinations with which formations of pyrochlore type compounds were identified. As shown in this figure, all closed symbol lies in the second quadrant. Consequently it was clarified that proposed formation conditions were prerequisites and four new compounds $(Ca,Ce)_2Sn_2O_7$, $(Sr,Ce)_2Sn_2O_7$, $(Cd,Ce)_2Sn_2O_7$ and $(Ca,Ce)_2Hf_2O_7$ were synthesized.

For $(Ca,Ce)_2Sn_2O_7$ and $(Sr,Ce)_2Sn_2O_7$, the compositions of single phase region were also examined. As the result, it was suggested that part of Ce cation takes tri valence to maintain electrical neutrality in the crystal. Fig. 2 shows relationship between lattice parameter and ionic radii of A site cation in $Ln_2Sn_2O_7$ pyrochlore type compounds. In this plot, ionic radii of A site cation of $(Ca,Ce)_2Sn_2O_7$ and $(Se,Ce)_2Sn_2O_7$ were calculated from each occupied ratio of Ca^{2+} , Ce^{3+} and Ce^{4+} . As shown in Fig. 2, the plots of the new compounds fall on the line connecting the plots of other rare earth stannates. This fact evidences that part of Ce cations is tri valent. The reason part of Ce cations takes tri valent can be ascribed to the crystallographic

requirement.

Formation conditions for lead containing pyrochlore type compounds

Lead containing pyrochlore type compounds can be classified into two groups, that is, cubic pyrochlore type compounds and non-cubic pyrochlore type compounds. In this study, formation conditions for these two groups were discussed.

To determine accurate composition of cubic pyrochlore type compound in Pb-Mg-Nb-O system, a single crystal was grown using a flux method. The composition was analyzed by ICP and LECO's oxygen analyzer, density measurement and crystal structure determination. The result of crystal structure determination was shown in Table 1. As the result the composition was determined to be $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ (Table 1). Comparing this composition with other lead containing cubic pyrochlore type compounds, it was clarified that oxygen content 6.5 is common to these compounds.

Due to the existence of rod-like shape of lone pair, Pb^{2+} cation has strong steric hindrance. Therefore large void or interstitial is necessary to accommodate the lone pair. As shown in Table 1, the site occupancy of O' site is 0.5, which indicates that half of O' cation is missing. Consequently, it is expected that the lone pair should be accommodated in the vacant. Schematic configuration of the lone pair was shown in Fig. 3. Table 2 shows interatomic distance between each cation and oxygen calculated on the basis of the structure determination. From this table, the weighted average between Pb-O and Pb-O' distance turns out to be 0.2594nm and this value is in good agreement with the sum of ionic radii between Pb^{2+} (7 fold coordination) and O^{2-} . This result supports the hypothesis that Pb^{2+} cation takes 7 fold coordination at the A site of pyrochlore type compound.

From these results, formation condition for the lead containing cubic pyrochlore type compound was proposed as following.

"To accommodate the lone pair of Pb^{2+} cation, 6.5 of oxygen content is stable and the

site occupancy of A site is to satisfy the electrical neutrality in the crystal." If the hypothesis is true, a series of pyrochlore type compounds with chemical formula, $Pb_{(3+3x)}Mg_xNb_{(2-2x)}O_{6.5}$, are expected to exist. Fig. 4 shows relationship between lattice parameter and composition. This figure shows that lattice parameter linearly changes between $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ and $Pb_{1.36}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}$. Consequently, it was confirmed that the hypothesis was true.

For lead containing non-cubic pyrochlore type compounds, following kinds of pyrochlore type compounds lie in Pb-Nb-O system: $Pb_2Nb_2O_7$ (rhombohedral), $Pb_{2.31}Nb_2O_{7.31}$ (rhombohedral), $Pb_{2.44}Nb_2O_{7.44}$ (rhombohedral) and $Pb_{2.8}Nb_2O_{7.8}$ (orthorhombic). In this study many reports on the crystal structure determination were reviewed and concluded that the formation condition proposed for the cubic pyrochlore type compound can be applicable locally around Pb^{2+} cation.

Formation conditions for lead containing perovskite type compounds

It is impossible to synthesize $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) by both conventional solid state reaction and sol-gel method, it can be synthesized under high pressure or it can be synthesized as a single crystal in the excess PbO flux. Moreover PZN can be also stabilized by partial substitution of A or B site cations. In this study, stabilization mechanism of PZN and formation condition for $Pb(B'B'')O_3$ perovskite type compounds were discussed.

As mentioned above, pyrochlore type compounds have large vacant to accommodate the lone pair of Pb^{2+} cation. For perovskite type compound, there are not such a vacant. However as shown in Fig. 5, there are rather large interstitials toward the $\langle 100 \rangle$ direction. Therefore it was expected that the lone pair would be accommodated toward the direction. Fig. 6 shows the effect of substitution of Pb^{2+} cation by a spherical cation. If one Pb^{2+} is substituted by a spherical cation, the effect of steric hindrance would be disappeared around the spherical cation. Therefore for the 6 nearest neighboring Pb^{2+} cations, the lone pairs would be accommodated toward

the direction. For 12 second nearest neighboring Pb^{2+} cations, two hatched directions would be probable for the lone pairs to be accommodated. For the 8 third nearest neighboring Pb^{2+} cations, three directions toward the second nearest neighboring Pb^{2+} cations would be probable. Therefore in the lattice of perovskite type compound with each cell edge is $2a$, the number of lone pairs to be accommodated without steric hindrance would be estimated by the following calculation.

$$6 \times 1 + 12 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{3} = 14.7$$

since there are 26 Pb^{2+} cations in the lattice of perovskite type compounds, another spherical cation is needed to accommodate all lone pair. Consequently, minimum content of spherical cations is expected to be

$$\frac{2}{27} \times 100 = 7.4(\%)$$

Actually minimum content to stabilize PZN by substitution by spherical cation is 8 to 10 % and this value is in good agreement with this estimation.

In this study, formation of perovskite type compound was classified by the combination of the charge of B' and B'' cations and followings were clarified. If the charge difference is 2, tolerance factor rules the formation of perovskite type compounds, and if the charge difference is more than 3, it is impossible to explain the formation condition by tolerance factor. In this case, as shown in Table 3, the difference of electronegativity between B' cation and oxygen should be large to suppress the mutual interactions between Pb^{2+} cation and B' cations.

Thermal decomposition behavior of perovskite into pyrochlore type compounds

Pyrochlore type compounds often forms on the decomposition process of lead containing perovskite type compounds. In this study, change of crystal structure of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) between 27 and 700°C was determined using single crystal high temperature X-ray diffraction technique. Several kinds of shift directions for each constituent atom have been reported until now. However, from our refinements,

it was clarified that for Pb and (Mg, Nb) atoms the optimum shift directions were not a single one but spherical shifts were plausible, and for O atom the distribution is two parallel rings away from XY plane. On the basis of this model, the mechanism of thermal decomposition of perovskite PMN into pyrochlore type compound was analyzed.

Fig. 7 shows relationship between displacement from special position of each constituent atom and temperature. Thermal decomposition begins at 600°C. Fig. 7 shows that displacement of Pb and (Mg, Nb) atom does not change at 600°C, on the other hand, that of O atom drastically increases at 600°C. Consequently, there exist long and short (Mg, Nb)-O distance appears due to the difference of linear thermal expansion coefficient against Mg-O and Nb-O distance at high temperature. This state can be interpreted to be slight rotation of BO₆ octahedra at high temperature. Fig. 8 shows schematic arrangement of BO₆ octahedra in the perovskite and pyrochlore type compound. As shown in this figure, B-O-B angle along <100> direction in the perovskite type compound is 180°, while that along <110> direction in the pyrochlore type compound is zig-zag line. Therefore it can be concluded that slight rotation of BO₆ octahedra in PMN becomes the chance to decompose into pyrochlore type compound.

Comparison of the structural stability between perovskite and pyrochlore type compound

In this study structural stability between perovskite and pyrochlore type compounds was examined from the point of lattice energy calculation and apparent bond valence calculation. Moreover phase stability of perovskite type compound with general formula, Pb(B'B'')O₃, was also discussed.

At first, Pb-Ti-O system was discussed. Fig. 9 shows that perovskite PbTiO₃ is energetically more stable than pyrochlore Pb₂Ti₂O₆. Fig. 10 shows that the bond strength of perovskite PbTiO₃ is tighter than that of Pb₂Ti₂O₆ because the value of

apparent bond valence of perovskite PbTiO_3 is larger than that of pyrochlore $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$. These facts indicate that pyrochlore type compound is a metastable phase and therefore difficult to form, which is in good agreement with experimental results.

Secondly in Pb-Mg-Nb-O system, lattice energy was also calculated. As the result, it was clarified that the difference of lattice energy between perovskite and pyrochlore is small. Table 4 shows the result of apparent bond valence calculation. From this table, it was clarified that the bond strength of pyrochlore type compounds is tighter than that of perovskite PMN. These facts indicate that pyrochlore type compounds which form on the way to synthesize perovskite PMN is difficult to disappear. This result is in good agreement with experimental results.

Fig. 10 shows relationship between apparent bond valence of oxygen (V_o) and electronegativity difference for various perovskite type compounds. This figure indicates that the value of V_o is smaller than 2 for lead containing perovskite type compounds which suggest that the bond strength is weak. In this figure, it was clarified that the V_o value of PZN is smallest of all other perovskite type compounds, which agrees well with the fact that perovskite PZN is an unstable phase and is difficult to synthesize.

Conclusions

In this work formation conditions for pyrochlore type compounds were proposed from the point of crystal chemistry and mutual relationship between perovskite and pyrochlore type compounds was clarified.

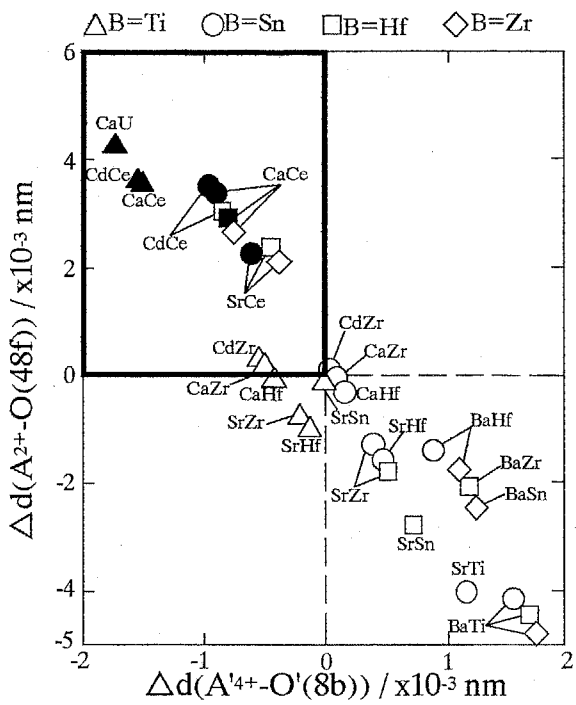


Fig. 1 Relationship between $\Delta d(A^{2+}-O)$ and $\Delta d(A^{4+}-O')$.

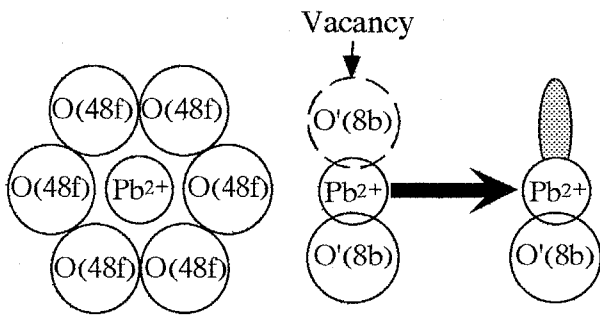


Fig. 3 Schematic configuration of the lone pair in Pb containing cubic pyrochlore type compound.

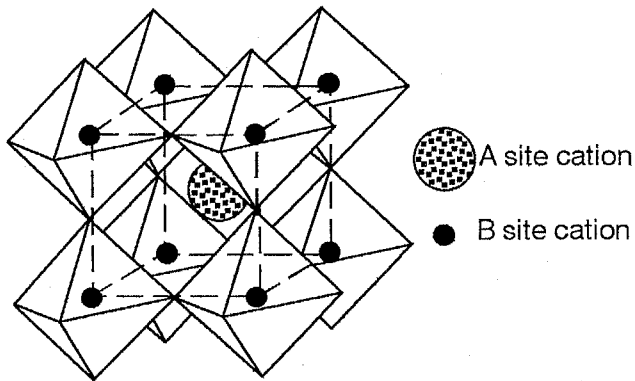


Fig. 5 Schematic configuration of BO_6 octahedra in perovskite type compound.

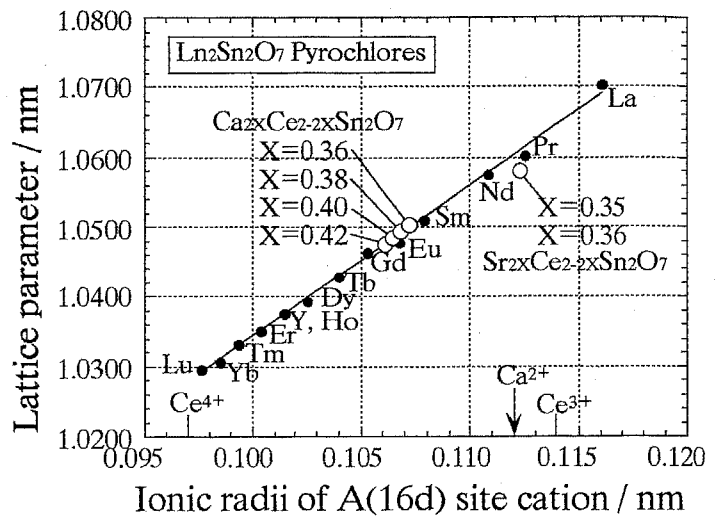


Fig. 2 Relationship between lattice parameter and ionic radii of A site cation in $Ln_2Sn_2O_7$ pyrochlore type compounds.

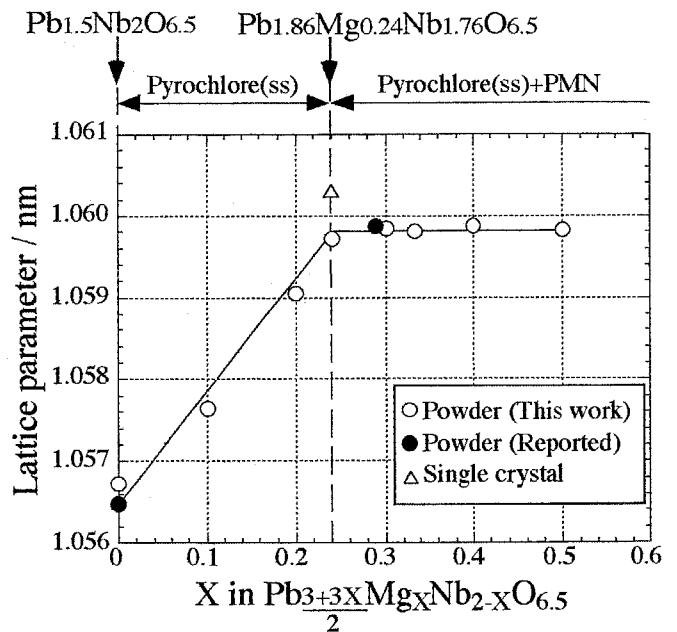


Fig. 4 Change of lattice parameter with composition.

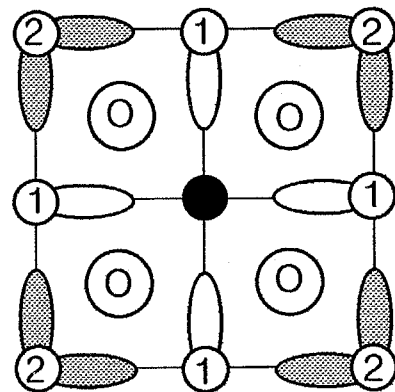
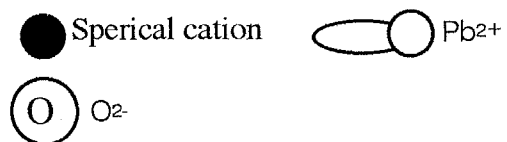


Fig. 6 Estimation of the direction of lone pair by substitution of a Pb^{2+} cation by a spherical cation.
#1 : nearest neighboring Pb^{2+} cations
#2 : second nearest neighboring Pb^{2+} cations.



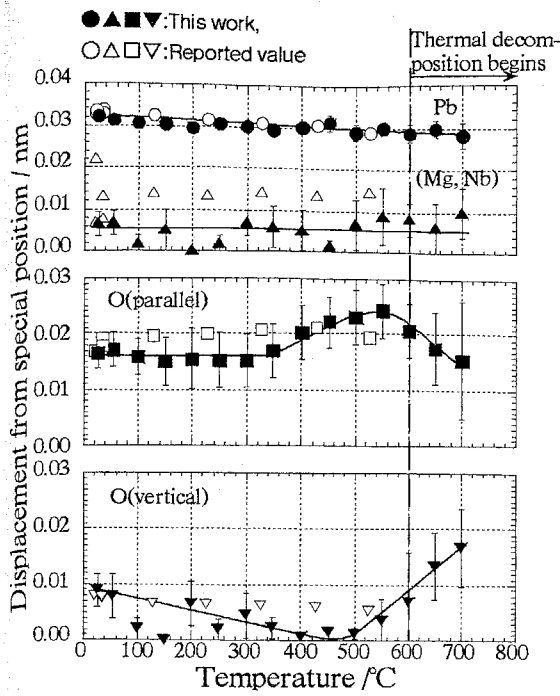


Fig. 7 Relationship between displacement from special position of each constituent atom and temperature in PMN.

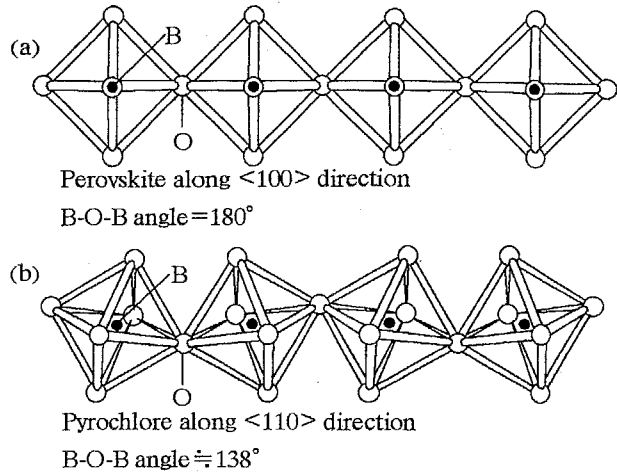


Fig. 8 Schematic arrangement of BO_6 octahedra in the perovskite and pyrochlore type compound.

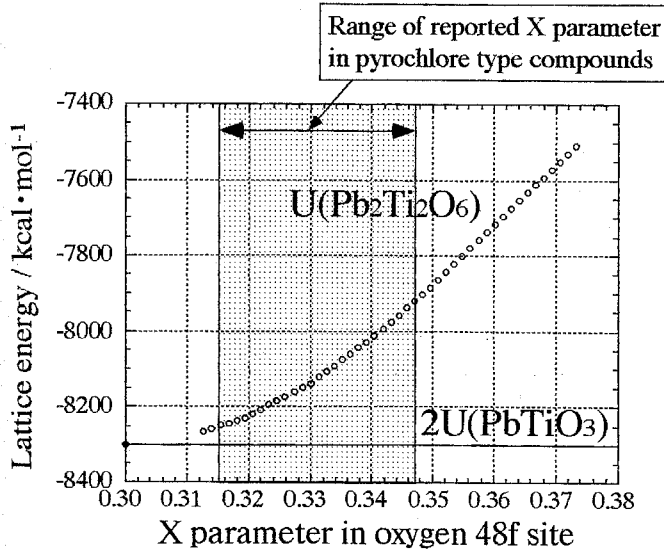


Fig. 9 Change of lattice energy of perovskite $PbTiO_3$ and pyrochlore $Pb_2Ti_2O_6$ with X parameter in oxygen.

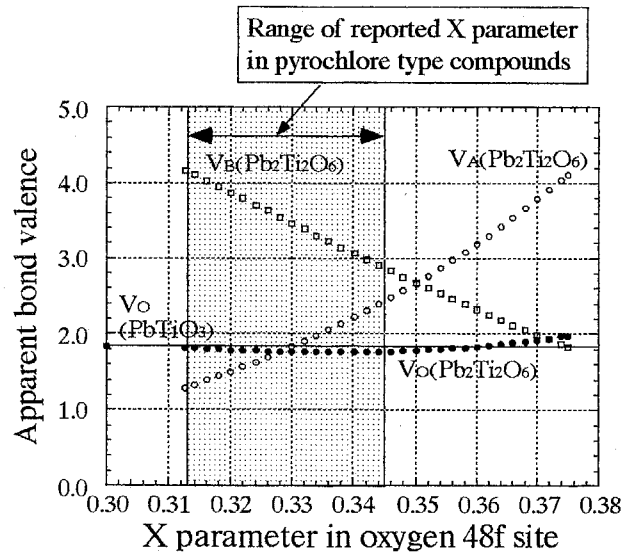


Fig. 10 Change of bond valence of perovskite $PbTiO_3$ and pyrochlore $Pb_2Ti_2O_6$ with X parameter in oxygen.

Table 1 Final atomic coordinates, extinction parameter and anisotropic temperature factors for $Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}$.

Atom	Position	x	y	z	B($\times 10^{-2} \text{nm}^2$)	Stoichiometry
Pb	16d 3m	1/2	1/2	1/2	1.53	1.86
Mg	16c 3m	0	0	0	0.80	0.24
Nb	16c 3m	0	0	0	0.80	1.76
O	48f mm	0.3175(5)	1/8	1/8	0.62	6.00
O'	8b 43m	3/8	3/8	3/8	1.86	0.50

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Pb	0.0194	$=\beta_{11}$	$=\beta_{11}$	-0.0061	$=\beta_{12}$	$=\beta_{12}$
Mg	0.0102	$=\beta_{11}$	$=\beta_{11}$	-0.0021	$=\beta_{12}$	$=\beta_{12}$
Nb	0.0102	$=\beta_{11}$	$=\beta_{11}$	-0.0021	$=\beta_{12}$	$=\beta_{12}$
O	0.0047	0.0094	$=\beta_{22}$	0.0	0.0	0.0011

Table 2 Interatomic distances.

Mg, Nb-O	x6	0.2006(5)nm
Pb-O	x6	0.2693(5)nm
Pb-O'	x2	0.2295(6)nm
O-O	x4	0.2887(4)nm
	x4	0.2787(1)nm

Weighted average between Pb-O and Pb-O' distance : 0.2594nm

Sum of ionic radii between Pb^{2+} (7 fold coordination) and O^{2-} : 0.261nm

Table 3 Classification of formation on $\text{Pb}(\text{B}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{B}^{2+}_{1/2}\text{B}^{6+}_{1/2})\text{O}_3$ type perovskite type compounds by electronegativity difference of B^{2+} cations from oxygen. \bigcirc and \times marks denote that perovskite type compound can be synthesized by solid state reaction or not respectively.

Cation	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Difference of charge between B' and B'' cations
Electronegativity difference of B^{2+} cation from Oxygen	2.01	1.99	1.94	1.92	1.92	1.88	1.86	
$\text{Pb}(\text{B}^{2+}_{1/3}\text{Nb}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\times (Δ)	\times	3
$\text{Pb}(\text{B}^{2+}_{1/2}\text{W}^{6+}_{1/2})\text{O}_3$	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\times	\times	\times	4

本論文に関連した発表論文一覧

[Paper]

1. Naoki Wakiya, Nobuo Kieda, Atsushi Saiki, Kazuo Shinozaki and Nobuyasu Mizutani
"Synthesis of a New Compound, $\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{1.2}\text{Sn}_2\text{O}_7$, with Pyrochlore Structure."
Journal of Solid State Chemistry, 92 320-236 (1991)
2. Naoki Wakiya, Atsushi Saiki, Nobuo Kieda, Kazuo Shinozaki and Nobuyasu Mizutani
"Formation Conditions for a Pyrochlore Structure with Two Different Cations at the A Site."
Journal of Solid State Chemistry, 101 71-76 (1992)
3. Naoki Wakiya, Shin Nishiyama, Kazuo Shinozaki and Nobuyasu Mizutani
"Electrical Conduction of New Compounds $(\text{Ca,Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $(\text{Sr,Ce})_2\text{Sn}_2\text{O}_7$
with Pyrochlore Structure."
Journal of Solid State Chemistry, 102 349-353 (1993)
4. N. Wakiya, A. Saiki, N. Ishizawa, K. Shinozaki and N. Mizutani
Crystal Growth, Crystal Structure and Chemical Composition of a Pyrochlore Type
Compound in Lead-Magnesium-Niobium-Oxygen System."
Materials Research Bulletin, 28 137-143 (1993)
5. Naoki Wakiya, Nobuo Ishizawa, Atsushi Saiki, Kazuo Shinozaki and Nobuyasu Mizutani
"Crystal Structural Studies of Thermal Decomposition Process of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Single
Crystal into Pyrochlore Type Compound."
Journal of the Ceramic Society of Japan, 102 8-12 (1994)
6. Naoki Wakiya, Bok-Hee Kim, Kazuo Shinozaki and Nobuyasu Mizutani
"Composition Range of Cubic Pyrochlore Type Compound in Lead-Magnesium-Niobium-
Oxygen System."
Journal of the Ceramic Society of Japan, 102 612-615 (1994)
7. N. Wakiya, N. Ishizawa, A. Saiki, K. Shinozaki and N. Mizutani
"Temperature Dependency of Atomic Position in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Single Crystal."
Trans. Materials Research Society of Japan, 14B 1695-1698 (1994)
8. Naoki Wakiya, Nobuo Ishizawa, Kazuo Shinozaki and Nobuyasu Mizutani
"Thermal Stability of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) and Consideration of Stabilization
Conditions of Perovskite Type Compounds."
Materials Research Bulletin, 30 1121-1131 (1995)

[Review]

9. 脇谷尚樹、水谷惟恭
セラミック誘電体の最近の研究
セラミックス 31, (1996) 印刷中

謝 辞

本論文をまとめるにあたりご指導ご鞭撻を賜りました東京工業大学・無機材料工学科水谷惟恭教授に深く感謝いたします。また、ご多忙中にもかかわらず論文の作成において有益なご助言をいただいた同無機材料工学科の岡田清教授、同工業材料研究所の石澤伸夫助教授、伊藤満助教授および同無機材料工学科の篠崎和夫助教授に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり東京工業大学・無機材料工学科の桜井修技官、舟窪浩助手、松山勝美技官、同研究協力部研究協力課の佐伯淳助手、大木六郎技官、有機材料工学科の千葉恒夫技官ならびに湘南工科大学工学部の木枝暢夫助教授には多大なご助言とご協力をいただきました。

東京工業大学研究協力部の廣重靖部長、鈴木彬司前部長、田中健元部長、研究協力課の原田建課長、石川健二前課長、諏訪登美夫課長補佐、故川合久前課長補佐、国際交流課の渡邊晴美課長、森重和子前課長ならびに研究協力部のみなさまには暖かいご声援とご理解をいただきました。

日本電気(株)の米沢正智氏、森透氏、天沼一志氏、佐々木康弘氏、古谷充氏、TDK(株)の淀川正忠氏、内木場文男氏、三菱マテリアル(株)の吉住素彦氏、山口尚志氏、(株)富士通研究所の亀原伸男氏、西沢元亨氏、(株)東芝の山下洋八氏、古川修氏、奥和田久美氏、松下電器産業(株)の伊賀篤志氏、横谷洋一郎氏、(株)ニコンの村松研一氏、全北大学校工科大学(大韓民国)の金福熙副教授、静岡大学工学部の鈴木久男助教授、高瀬博技官、東京理科大学理工学部竹中正助教授、無機材質研究所の加藤克夫氏、泉富士夫氏には研究遂行にあたり貴重なご意見をいただき、相談にのっていただきました。

以上の方々に心より感謝し、ここに御礼申し上げます。

平成7年11月

脇谷尚樹