



Title	ペロブスカイト型フェライトにおける酸素欠陥
Author(s)	山村, 博
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1695
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

ペロフスカイト型フェライトにおける酸素欠陥

大阪大学大学院理学研究科 無機及び物理化学専攻

山 村 博

目 次

第 1 章	序文	1
1. 1	ペロフスカイト型不足化合物と本研究の目的	1
1. 2	ペロフスカイト構造およびブラウンミラーライト構造	7
1. 2. 1	ペロフスカイト構造	7
1. 2. 2	ブラウンミラーライト構造	10
1. 3	イオン半径	16
第 2 章	実験	20
2. 1	試料の合成	20
2. 2	試料の合成および格子定数の決定	21
2. 3	化学分析	22
2. 4	加熱重量変化の測定	22
2. 5	比重の精密測定	23
2. 6	磁気測定	24
2. 7	メスバウワー効果の測定	24
2. 8	示差熱分析	25
第 3 章	$\text{SrFeO}_{3-\delta}$ および $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の生成とそれらの相互変化	26
3. 1	$\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の生成	26
3. 2	$\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の生成	29
3. 3	ブラウンミラーライト $\rightleftharpoons$ ペロフスカイト構造転移反応について	30
第 4 章	空气中焼成ペロフスカイト固溶系における酸素欠陥	38
4. 1	緒言	38
4. 2	空气中焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の酸素欠陥	39

4. 3	空气中焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の構造	49
4. 4	空气中焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の構造	53
4. 5	空气中焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の構造	57
4. 6	考察	60
第5章	真空焼成ペロフスカイト固溶系での酸素欠陥による構造変化	63
5. 1	緒言	63
5. 2	真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系	63
5. 3	真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系	71
5. 4	真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系	77
5. 5	考察	82
第6章	空气中焼成 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系および α - $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系における新相の生成	86
6. 1	緒言	86
6. 2	空气中焼成 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系における構造変化	87
6. 3	空气中焼成 $\alpha\text{-CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系における構造変化	100
第7章	メスバウワー効果および赤外吸収スペクトルによる欠陥構造の研究	112
7. 1	ペロフスカイト型フェライトとメスバウワー効果	112
7. 2	メスバウワー効果の理論	116
7. 2. 1	概論	116
7. 2. 2	酸化物における異性体シフトと内部磁場	120
7. 3	実験結果	124
7. 3. 1	空气中焼成 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ および $\alpha\text{-Sr}_{0.20}\text{Y}_{0.20}\text{FeO}_{3-\delta}$ のメスバウワー効果	
7. 3. 2	LaFeO_3 および $\alpha\text{-YFeO}_3$ のメスバウワー効果	127

7.3.3	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ および $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ のメスバウワー効果	130
7.3.4	真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系のメスバウワー効果	134
7.3.5	真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系のメスバウワー効果	145
7.3.6	空气中焼成 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系のメスバウワー効果	153
7.3.7	空气中焼成 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系のメスバウワー効果	160
7.4	赤外吸収スペクトルによる欠陥構造の研究	164
7.5	考察 欠陥構造について	174
第8章	真空焼成フェライトの酸化反応における酸素拡散	177
8.1	緒言	177
8.2	理論と解析方法	178
8.3	実験結果	181
8.3.1	真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系試料	181
8.3.2	真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系試料	189
8.4	考察	193
第9章	酸素欠陥量の磁気的性質への影響	196
9.1	緒言	196
9.2	実験結果	197
9.2.1	ブラウンミラーライト相およびオーソフェライト 相の磁性	197
9.2.2	真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の磁性	204
9.2.3	真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の磁性	209
9.3	考察	210
第10章	まとめ	213
	謝辞	217
	参考文献	218

第1章 序 文

1.1 ペロフスカイト型不足比化合物と本研究の目的

格子欠陥の存在は固相反応におけるイオンの拡散，生成物の物性に非常に重要な役割を果たす場合が多い。強誘電体および半導体などを始めとして無機結晶材料の研究が特に盛んになってきたが，これらの研究は同時に，直接的，間接的に，格子欠陥の研究であるといっても過言ではない。特に Si および Ge などの半導体の電子工業におけるめざましい発展の背景には半導体における格子欠陥の研究の成果がある。しかしながら，酸化物のようなイオン結晶における格子欠陥の本質についてはまだ十分に明らかにされたとはいえない。

19世紀初期，BertholletはProustの提唱する定比例の法則に従わない化合物の存在を見出した。これは現在，“不足比化合物 (nonstoichiometric compound)”と呼ばれているが，当時は有機化学の発達に伴う valency theory によって否定された。しかし，後に Schottky^{1) 注)} および Frenkel²⁾ によって，全ての結晶中には熱平衡による固有の欠陥が存在することが明らかにされて以来，再び不足比化合物が注目され，現在ではそれに属する多くの物質が知られている。そのグループの一つにペロフスカイト型複酸化物がある。このペロフスカイト型複酸化物は電子工業材料として重要な物質であり，その強誘電性，圧電性ならびに磁性半導体としての特質は化学組成，例へば他の元素の置換固溶，あるいは格子欠陥の存在によって著しく影響を受ける。したがってペロフスカイト構造における欠陥構造の研究は非常に重要であるといえよう。

欠陥ペロフスカイト構造としては， $ABO_{3-\delta}$ および A_xBO_3 のタイプが知られている。後者は tungsten bronze として有名である。

本研究では酸素不足化合物 (oxygen deficient compound) $ABO_{3-\delta}$

注：a) の参考文献番号

の酸素欠陥に注目し、この本質を究明せんとした。

$ABO_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.25$) についてはすでに多くの研究が報告されている。 $SrTiO_3$ は立方ペロフスカイト構造を持つ代表的な物質であるが、Kestigian et al.³⁾ は $SrTiO_3 - SrTiO_{2.5}$ 固溶系を研究し、全組成範囲で完全固溶系であること、さらに $SrTiO_{2.5}$ が多量の酸素欠陥にもかかわらず、立方ペロフスカイト構造を保ち、格子定数 ($a_0 = 3.902 \text{ \AA}$) も $SrTiO_3$ のそれと変わらないことを確認している。彼等はまた $SrVO_{2.5}$ の合成を試み、これが

$SrVO_3$ と同様立方ペロフスカイト構造で、格子定数 ($a_0 = 3.848 \text{ \AA}$) もまた $SrVO_3$ のそれと一致することを確認している。

Galasso et al.⁴⁾ は酸素欠陥の導入を $BaFe^{3+}O_{2.5} - BaFe_{0.5}^{3+}Ta_{0.5}^{3+}O_3$ 固溶系を用いて試みている。

一方、アルカリ土類金属炭酸塩と Fe_2O_3 (2:1) の反応を空気中で行うと、欠陥ペロフスカイト相の生成がみられる。この種の化合物の合成は Struther および Ward²³⁾ による $BaFeO_3$ が始めてであり、その後、同物質については Erchak et al.⁷⁾ によって、理想的には $BaFeO_3$ で、Fe は4価になるが、実際は平均として3.3価をとり $Ba_8Fe_8O_{21}$ (立方ペロフスカイト構造、 $a_0 = 8.05 \text{ \AA}$ 、 $z = 8$) になると結論している。さらに Malinofsky および Kedesdy⁸⁾ によって $BaFeO_{3-\delta}$ の恒温相 (900°C 以下で安定) は $BaTiO_3$ の高温形の六方晶と同形であることを、また Van Hook⁹⁾ は単結晶および粉末試料を用いて、高温加熱の際の重量減少、および密度変化を調べることによって、 $BaFeO_{3-\delta}$ 中の酸素欠陥の性質を論じている。Derbyshire et al.¹⁰⁾ によって barium titanyl oxalate tetrahydrate を加熱分解することにより、stoichiometric な $BaFeO_3$ の合成に成功している。最近の研究では 1966 年の Mori¹¹⁾ による $BaFeO_{3-\delta}$ の polymorphism の研究、また 1969 年 Negas および

Roth¹²⁾ らによつて、1気圧酸素中で $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{"FeO}_2\text{"}$ 系にある $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ の相関係が報告されている。

一方、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ は Yachel¹³⁾ によつて研究され、 Fe^{4+} が 86.1% を含む立方ペロフスカイト構造 ($a_0 = 3.869 \text{ \AA}$) であることが明らかにされたが、その後 MacChesney et al.¹⁴⁾ は高酸素圧中で酸素欠陥のない SrFeO_3 を合成すると同時に $\text{SrFeO}_{2.5}-\text{SrFeO}_{3.0}$ 系での磁氣的、電氣的性質を研究した。

$\text{SrFeO}_{3-\delta}$ を含む固溶系の研究も数多くなされている。Clevenger¹⁵⁾ は $\text{SrFeO}_3-\text{SrTiO}_3$ 固溶系での磁氣的、電氣的性質を研究し Fe^{4+} の存在効果について議論している。 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系は Watanabe¹⁶⁾ により磁氣的性質、また Shimony および Knudsen^{17) 注)}、Gallagher および MacChesney^{18) 注)} によつて、磁氣的性質、特にメスバウワー効果について研究された。 $\text{SrFeO}_3-\text{BiFeO}_3$ 固溶系の電気および磁氣的性質は MacChesney et al.¹⁹⁾ によつて研究されている。

その他、陰イオン欠陥を伴うペロフスカイト相としては $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ があり、最近水谷ら²⁰⁾ によつて、示差ガス分析 (Differential Gas Analysis: D. G. A) を用いて、種々の変態構造の転移反応を解析され、一方 Negas および Roth²¹⁾ らも $\text{SrMn}_{2x}^{3+}\text{Mn}_{1-2x}^{4+}\text{O}_{3-x}$ 系での酸素欠陥と構造の関係を重量変化の測定を応用して調べ、酸素欠陥の存在下でのペロフスカイト構造の安定性を説明するために Mn の位置が 6 配位の他に、三方両錐 (trigonal bipyramid) 型の 5 配位の位置が存在することを提唱している。

すでに述べた $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ および $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ を真空焼成、あるいは CO_2-H_2 混合ガスのような還元雰囲気中で焼成すると、鉄は全て 3 価になり、それぞれ、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ ¹⁴⁾ および $\text{BaFeO}_{2.5}$ ²²⁾ の組成になるが、これらは前述の $\text{SrTiO}_{2.5}$ や $\text{SrVO}_{2.5}$ とは異なり、注) b) の参考文献を示す。以後これに従う。

方ペロフスカイト構造は保たれず、酸素欠陥の規則配列によって酸素6配位と4配位の2種の配位からなるブラウンミラーライト構造に変化する。このようにブラウンミラーライト構造はペロフスカイトの一つの極限相と考えることができる。 $\text{CaFeO}_{2.5}$ は空气中焼成でブラウンミラーライト相であるが²⁴⁾、最近になって Kanamaru et al.⁶⁾ は CrO_3 の分解酸素圧を応用して立方ペロフスカイト相 CaFeO_3 の合成に成功している。

一方、欠陥ペロフスカイト $\text{ABO}_{2.5}$ 中の酸素の配列の仕方にももう一種あり、それは $\text{KTiO}_{2.5}$ ^{25) 26)} でみられる。この構造中では Ti の周りの酸素は三方両錐型の5配位になっていて、この三方両錐は稜共有により結ばれた $(\text{Ti}_2\text{O}_5)^{2-}$ がさらに頂点共有で連なり2次元の層を形成し、Kイオンはこの層間に入っている。すなわち、この構造は酸素欠陥を生成しないで、残る酸素原子が Ti イオンの周囲で再配列したものである。また Wadsley²⁷⁾ は酸素が close-packing している構造から一部失われると、金属原子の周囲の対称性は非常に悪くなり、当然局所的に再配列が起るはずでありしたがって金属原子は酸素欠陥を持った構造中では、6配位以外に5, 4, 3, 2配位などの混合配位をとるであろうと予想している。しかしこのような混合配位 (mixed coordination) の存在は $\text{SrFeO}_{2.5}$ や $\text{KTiO}_{2.5}$ でみられるように、欠陥の規則配列によって始めてX線回折の手段が有効になるのであって、無秩序に欠陥が配列している限りにおいて、観測は非常に困難であるため、彼の予想は未だ実験的に確認されていない。このように結晶化学における欠陥構造の研究は最近ようやく始められたばかりである。一方熱化学的問題としては比較的進んでおり、Libowitz et al.^{51) 52) 53) 54)} および Anderson⁵⁵⁾ らの研究が特に知られている。

筆者はすでに欠陥ペロフスカイト固溶系である $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系

の焼結速度の研究より、固相反応への酸素欠陥の影響を調べることを試みた。²⁸⁾ またこれに先だち、田端・桐山²⁹⁾によつて、 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 固溶系での焼結速度の研究がなされたが、これらの結果から酸素欠陥の存在が明らかに、固相反応において、その反応速度を著しく促進させる役割を果たしていることが判明した。しかしこの結果をさらに追求するには、ペロフスカイト構造における酸素欠陥の本質を結晶化学の立場から明らかにする必要があることを痛感した。このため以下の研究を行い、ペロフスカイト構造中の酸素欠陥の本質をほぼ確かめることができた。

以下、簡単に本研究の概要を記す。

3章； $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の生成の際、出発原料の違いの効果、さらに $\text{SrFeO}_{3-\delta} \rightleftharpoons \text{SrFeO}_{2.5}$ 反応の解析。

4章； $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ における Sr^{2+} の一部を Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Bi^{3+} および In^{3+} に代え、空气中で焼成することにより固溶させ、 Fe^{3+} と Fe^{4+} の混合原子価および酸素欠陥の安定性について議論した。

5章； Fe^{4+} 、 Fe^{3+} の混合原子価の存在が構造への影響を除くため、真空中（低酸素圧下）で焼成し、酸素欠陥量の変化が構造とどのような関係があるかを調べた。

6章；前章で得られた結果が、再び空气中焼成系の $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 、さらには B 位置を Ti で置換固溶した $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系にもある程度適用できることを確認した。

7章；ペロフスカイト構造中の欠陥構造の研究において、X線回折による知見を補うため、メスbauer効果および赤外吸収スペクトルの応用を試み、主として局所的な配位関係および化学結合の性格を明らかにした。

8章：酸素欠陥が存在する相の化学反応性を議論するため、真空焼成して得た試料を空气中で加熱し、その時の酸化反応を重量変化によって解析することにより、酸素拡散が欠陥の存在により非常に促進されることをやや定量的に論ずることに成功した。

9章：酸素欠陥の物性への影響を調べるため、この章において磁気的性質を調べた。しかしながら、準安定ないし不安定相であるこの種の物質では現象がきわめて複雑で、特異な現象は見出されてはいるものの物性論的な解釈をするまでに至らなかった。

なお、この他に電気伝導の測定も行ったが、これについては本論文の主旨と直接関係するところが少ないので記載を省略した。

1.2 ペロフスカイト構造およびフラウンミラーライト構造

1.2.1 ペロフスカイト構造

ペロフスカイト構造を持つ化合物の一般式は ABO_3 で表わされる。この構造は鉱物、ペロフスカイト (perovskite) $CaTiO_3$ で初めて見出されたもので、それ以後これと同じ原子配列を持つ構造をペロフスカイト構造と呼んでいる。1946年、 $BaTiO_3$ の強誘電性が日、英、米、ソの各国で独立に発見されて以来、新しい強誘電性および圧電性物質の発見のために、このペロフスカイト構造について非常に多くの研究がなされてきた。

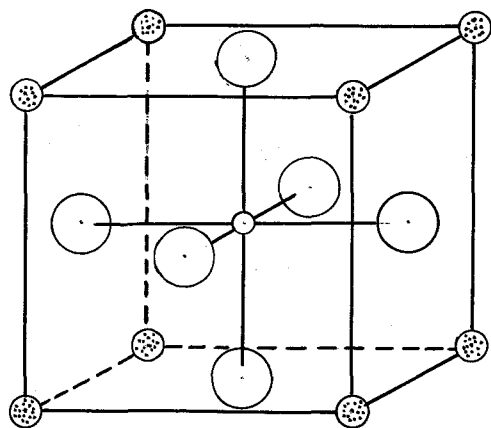
ペロフスカイト型化合物 ABO_3 の特徴は酸素イオンとAイオンが *cubic closest packing* を形成し、酸素の作る八面体の中心にBイオンが入り、その八面体は頂点共有によって三次元的に広がっている (Fig. 1.1a)。この時Aイオンには12個の酸素イオン、Bイオンには6個の酸素イオンが配位している。A、BおよびOイオンの半径をそれぞれ r_A 、 r_B 、 r_O とした時、これらのイオンが互いに接触している状態では、幾何学的に $r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$ の関係が得られる。Goldschmidt³⁰⁾ は彼の結晶化学の規則の中でトレランスファクター (tolerance factor)、 t を

$$r_A + r_O = t \cdot \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

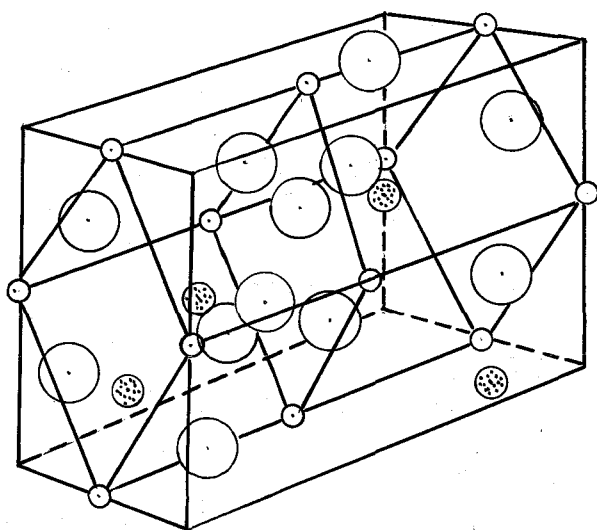
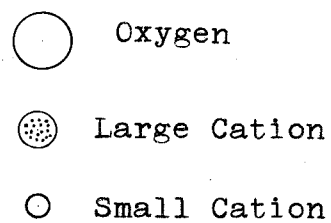
で定義し、当時のわずかな例から、 t が 0.77 ~ 0.99 の値をとる時ペロフスカイト構造が安定であることを指摘した。

ペロフスカイト型複酸化物は大別して次の3種のグループに分けられる。

1. $A^{1+}B^{5+}O_3$
2. $A^{2+}B^{4+}O_3$
3. $A^{3+}B^{3+}O_3$



a) Cubic Perovskite Structure



b) GdFeO_3 Type Structure (Orthorhombic Lattice)
after Geller & Wood ³⁵⁾

Fig.1.1 Perovskite and Perovskite-Like Structure

以下この3種の化合物の特徴について述べる。

1) $A^{1+}B^{5+}O_3$

このタイプの酸化物の多くは強誘電性を持つ。代表的な化合物に $KNbO_3$ がある。これは斜方晶系で、 $a_0 = 3.9714 \text{ \AA}$ 、 $b_0 = 5.6946 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 5.7203 \text{ \AA}$ で b および c 軸は単純ペロフスカイト格子の面对角の長さ、すなわち $\sqrt{2} a$ にほぼ等しい。

2) $A^{2+}B^{4+}O_3$

このタイプに属するペロフスカイト型化合物が最も多いと思われる。 $CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ および本研究で問題にしている $SrFeO_{3-\delta}$ などがこれに属する。 $SrTiO_3$ 、 $SrFeO_{3-\delta}$ は立方晶系で空間群は $Pm\bar{3}m (O_h^1)$ である。 $CaTiO_3$ は後に Megaw³²⁾ によって斜方晶系であることが確認されたが、一般に立方ペロフスカイト構造を持つ化合物は非常に限られている。Roth³³⁾ および Wood³⁴⁾ は $A^{2+}B^{4+}O_3$ タイプの A および B のイオン半径と格子の対称性の関係を調べている。

3) $A^{3+}B^{3+}O_3$

このタイプの化合物のほとんどは Geller および Wood³⁵⁾ によって決定された $GdFeO_3$ と同形の斜方晶系になる。 A は Y 、 La および希土類元素で、 B は Fe を始め、 Cr 、 Al 、 V などの遷移元素である。厳密にはペロフスカイトと同形でなく、 A イオンは8個の酸素原子に囲まれる。 Fe を含むこのグループは希土類オースフェライト (orthoferrite) と呼ばれ磁氣的に興味ある性質を示す。Fig. 1.1.b に $GdFeO_3$ の構造を示すが B イオンを取りまぐ6個の酸素によって作られる八面体は結晶中で傾き、 B イオンもまた中心よりわずかにずれている。空間群は $Pbnm (D_{2h}^{16})$ である。 $GdFeO_3$ の格子定数は $a_0 = 5.346 \text{ \AA}$ 、 $b_0 = 5.616 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 7.668 \text{ \AA}$ ³⁵⁾ であり、この単位格子中に4つの歪んだペロフスカ

イト単位を含む。すなわち格子の歪みを無視すれば GaFeO_3 型構造の格子のとり方は a 、 $b \simeq \sqrt{2} a_{\text{cub.}}$ 、 $c \simeq 2 a_{\text{cub.}}$ ($a < b < c$) である。立方格子からの歪みの大きさは A イオンの半径が酸素のイオン半径よりずれるに伴って大きくなる。このことに関しては Eibschütz³⁶⁾ は RFeO_3 (R: Y, La および希土類元素) の一連の化合物の格子定数の変化より、A のイオン半径の減少につれて、 a および c 軸はほぼ直線的に減少するが、 b 軸はほとんど変化しないことを見出した。またこの構造を菱面体格子 (rhombohedral lattice) に基づき指数づけをし、イオン半径の減少とともに α が 90° より次第に大きくずれてゆくこと、すなわち立方相からのずれが大きくなってゆくことを観察している。

1. 2. 2. フラウンミラーライト構造

1928年 Brownmiller et al.³⁷⁾ によってセメント関連物質中に $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成を持つ新しい相を発見し、これがセメント化学の方でフラウンミラーライト (Brownmillerite) と呼ばれているが、近年天然鉱物が発見され³⁸⁾、鉱物名と認められた。さらにまた、 $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ の固溶系の研究も詳しくなされた。特に Bertaut et al.³⁹⁾ により磁性の立場から、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ および $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ について構造解析が行われた結果、Fe には酸素 4 配位と 6 配位の 2 種の位置があること、その中 4 配位の四面体はかなり歪んでいるが八面体には歪みはないと結論している。また、この固溶系は全組成範囲で同形で、空間群は $Pnma (D_{2h}^{16})$ である。しかしながら Smith⁴⁰⁾ はこの固溶系について詳細に研究した結果、 $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 0.69$) はこの組成範囲で同形ではなく、 $x \leq 0.33$ で空間群は $Pnma$ であるが、 $x > 0.33$ では $Inma$ に変化すると報告している。したがって、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ および $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

は厳密な意味においてフラウンミラーライト構造ではないが、便宜上、本論文においては慣用語としてこの名称を用いることにする。

最近になって、Grant⁴¹⁾がメスバウワー効果によってFeイオンの周囲の電場勾配を調べた結果、4配位、6配位のFeの位置で、ともに比較的大きい四極子分裂が観測されたことから、構造に誤りがあると指摘した。引続いて、Colville⁴²⁾は $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ について構造の再解析を行い、四面体も、八面体もともに大きく歪んでいることが解った。Fig. 1.2にColvilleによって行われた $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の精密構造解析の結果の原子配置を示す。この構造は一般式 $\text{ABO}_{2.5}$ より解るように、前述のペロフスカイト構造と密接な関係がある。すなわち、酸素八面体の頂点共有によって連ったペロフスカイト構造から一部酸素がぬけb軸方向に FeO_6 の八面体層と FeO_4 の四面体層が交互に並び、Caイオンはその層間に位置している。しかもこの八面体および四面体はともに正多面体ではなく、かなり歪んでいる。

別の観点からすれば、この構造は欠陥ペロフスカイト構造と考えられ、酸素欠陥の規則配列によって生じた構造である。本論文では終始この立場をとり、ペロフスカイト構造と比較している。

筆者が求めた $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の格子定数は $a_0 = 5.600 \text{ \AA}$, $b_0 = 14.795 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.438 \text{ \AA}$ となり、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ のそれは $a_0 = 5.666 \text{ \AA}$, $b_0 = 15.632 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.522 \text{ \AA}$ でともに文献値とよく一致している。

(Table 1.1) また、Table 1.2には粉末X線回折の結果を与えてある。フラウンミラーライト構造の格子定数 a_0 , b_0 , c_0 と立方ペロフスカイト構造の格子定数 a_{cub} の関係は $a_0, c_0 \simeq \sqrt{2} a_{\text{cub}}$ および $b_0 \simeq 4 a_{\text{cub}}$ で単位格子当り、8個のペロフスカイト単位を含む。

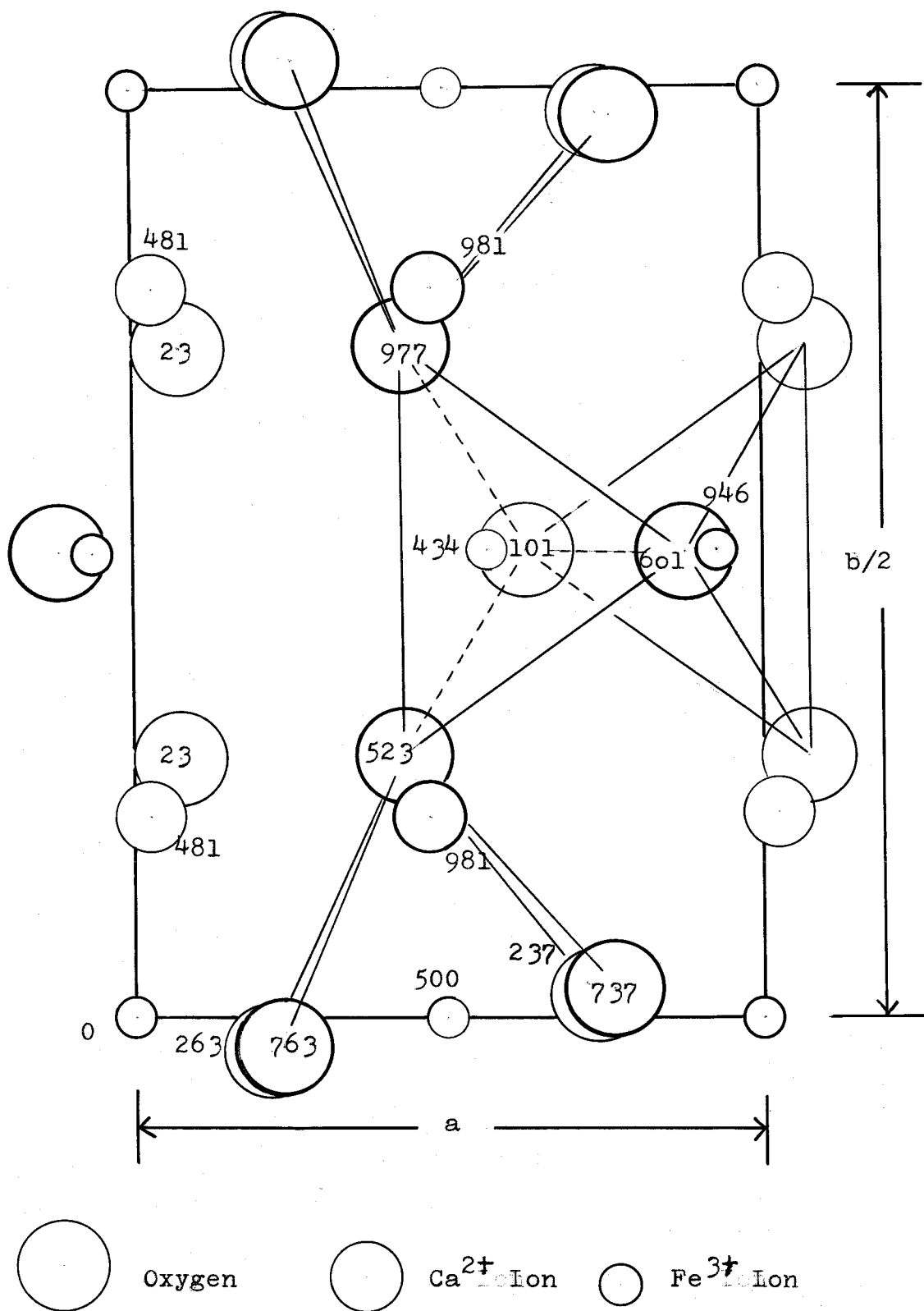


Fig. 1.2 The Structure of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, (001) Projection after Coville⁴²⁾

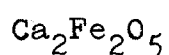
Table 1:1 Lattice Constants of the Brownmillerite Phases,
 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

compound	orthorhombic lattice			author
	$a_o(\text{\AA})$	$b_o(\text{\AA})$	$c_o(\text{\AA})$	
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ^{b)}	5.600	14.795	5.438	Yamamura
	5.559	14.771	5.429	Colville ⁴²⁾
	5.64	14.68	5.39	Bertaut ³⁹⁾
$\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ c)	5.666	15.632	5.522	Yamamura
	d) 5.671	15.59	5.528	MacChesney et al. 14)
$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ d)	5.83	16.38	5.54	MacCheaney et al. 22)

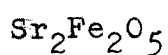
Remarks:

- a) Space group: $P_{cmn}(D_{2h}^{16})$.
- b) Annealed in air.
- c) Annealed in vacuum(10^{-3} mmHg).
- d) Annealed at 1400°C in air and quenched, or annealed in $\text{CO}_2\text{-H}_2$ atmosphere.

Table 1-2 X-Ray Diffraction Data for $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.



$$\left\{ \begin{array}{l} a=5.600 \text{ \AA} \\ b=14.795 \text{ \AA} \\ c=5.438 \text{ \AA} \end{array} \right.$$



$$\left\{ \begin{array}{l} a=5.666 \text{ \AA} \\ b=15.632 \text{ \AA} \\ c=5.522 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

CoK α radiation
(Fe filter)

	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$			$\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$		
hkl	dobs.	dcalc.	I/Imax	dobs.	dcalc.	I/Imax.
020	7.430	7.396	16		7.8182	
110	5.255	5.237	6	5.365	5.327	2
101	3.904	3.901	10	3.964	3.954	9
111	3.766	3.772	4	} 3.835	3.834	} 7
130	} 3.697	3.701	} 20		3.836	
040		3.698		3.912	3.909	3
121	3.414	3.451	4	3.534	3.529	4
131	3.062	3.059	12	—	3.150	—
200	2.800	2.800	37	2.833	2.833	26
002	2.719	2.719	51	2.736	2.761	13
141	2.685	2.684	100	2.778	2.780	100
150	} 2.617	2.616	} 14	2.736 (002)	2.738	?
220		2.619		2.662	2.664	2
022	2.554	2.552	4	2.599	2.603	—
201	2.485	2.489	4	2.515	2.521	2
060	2.470	2.465	3	2.604	2.606	2
211	2.452	2.455	3	2.488	2.488	3
102	—	2.446	—	—	2.482	—
112	—	2.413	—	—	2.451	—
032	—	2.381	—	2.439	2.440	2
221	} 2.355	2.359	} 4	2.395	2.399	2
151		2.357		—	2.453	—
122	2.322	2.322	3	2.370	2.366	2
240	2.233	2.232	6	2.291	2.294	11
231	2.218	2.222	3	—	2.269	—
132	} 2.190	2.191	} 8	2.255	2.241	9
042		2.191			2.255	
161	2.083	2.084	16	2.175	2.176	12
241	2.061	2.065	4	—	2.118	—
142	—	2.040	—	2.094	2.095	2

(Continued)

hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I _{max.}	d _{obs.}	d _{calc.}	I/I _{max.}
052	2.003	2.002	3	2.077	2.070	—
170	1.9791	1.9772	3	2.078	2.078	2
202	1.9509	1.9516	35	1.9775	1.9772	22
212	1.9401	1.9345		1.9515 (080)	1.9616	8
251	1.9029	1.9058	4	(broad)	1.9625	
222	1.8845	1.8860	8	1.9178 (260)	1.9168	6
152		1.8853		1.9515	1.9440	2
171	1.8488	1.8583	14	—	1.9449	
310		1.8522		1.9178 (222)	1.8750	2
260		1.8507		1.9515	1.9180	6
080		1.8496		1.8942	1.9546	8
062	1.8247	1.8261	4	1.8515	1.8951	4
232	1.8145	1.8147	4	1.7862	1.8487	2
301	—	1.7650	—	1.7754(330)	1.7870	2
311	1.7516	1.7534	3	1.8122	1.7754	2
261		1.7520		1.7754(311)	1.8118	2
330	1.7453	1.7465	8	1.8010	1.7757	2
162	—	1.7361	—	1.7636	1.7972	4
242	1.7225	1.7253	4	1.7518(181)	1.7644	2
103		1.7246		1.6890	1.7505	1
331	1.6632	1.6627	3	—	1.6904	—
113	1.7038	1.7132	4	1.7106	1.7396	2
123	—	1.6790	—	1.7518(103)	1.7082	2
181	1.6744	1.6718	3	—	1.7522	2
072	1.6652	1.6680	4	1.6706(271)	1.7365	—
252	1.6257	1.6282	8	1.6512(172)	1.6712	2
133	1.6218	1.6283	4	1.6706(252)	1.6594	2
271	1.6111	1.6110	(2)	1.6512(133)	1.6718	2
172	—	1.5993	—	1.6255	1.6603	2
341	1.5932	1.5934	12	1.6152	1.6252	10
350	1.5758	1.5791	4	1.6512?	1.6167	3
190	1.5767	1.5773	3	1.5980(082)	1.6610	—
143	1.5606	1.5631	12	1.6078	1.5976	13
280	1.5405	1.5430	8	—	1.6088	6
302	1.5386	1.5396	4	—	1.5588	—
312	1.5313	1.5312	8	—	1.5511	—
262		1.5312		1.5686	1.5752	2
082	1.5265	1.5293	—	1.5980(143)	1.5952	6

1.3 イオン半径

イオン半径は結晶構造の安定性を議論する上において非常に重要な因子である。しかもその値については非常に古くから多くの研究者によって検討されている。その中、代表的な研究者としては、Pauling⁴³⁾ や Goldschmidt⁴⁴⁾ がいる。しかしながら、イオン半径の値そのものを高い精度で求めることは無意味であり、あくまでも経験的および平均的なものと理解しなければならない。

最近になって Shannon および Prewitt⁴⁵⁾⁴⁶⁾ によって、60個におよぶ酸化物およびフッ化物について約 1000 個の実測イオン間距離を整理した結果が報告されている。

本研究を通じて、イオン半径は彼等の値にもとずいて議論している。Table 1.3 に本研究で必要なイオン半径の値を酸素の配位数とともに与えてある。ABO₃で表わされるペロフスカイト構造において、A イオンは酸素 12 配位、B イオンは 6 配位になるが、Bi、Y、および In に関しては 12 配位でのイオン半径は与えられていない。そこで、それぞれのイオン半径を配位数に対してプロットすると Fig. 1.3 のようにほぼ直線関係が得られる。これが 12 配位でのイオン半径な未知のイオンに対しても成立するとして求めたところ、Table 1.3 中で () 内の数値が得られた。

一方、酸素イオンの半径はペロフスカイト構造中では 6 配位の酸素で 1.40 Å、またフラウンミラーライト構造中にみられる 4 配位の酸素は 1.38 Å である。

3 価の Fe イオンは酸素 6 配位で 0.645 Å、4 配位で 0.49 Å であるが 4 価の Fe イオンの半径についての確実な値はまだ知られていない。そこで、本論文では MacChesney et al.¹⁴⁾ によって $P_{O_2} = 1300$ atm、400°C で熱処理して得られた、酸素欠陥を持たない SrFeO₃

Table 1.3 The Relation between Ionic Radii and Coordination Number⁴⁵⁾.

ion	valence	coordination number						
		5	6	7	8	9	10	12
Ba	II		1.36	1.39	1.42	1.47	1.52	1.60
Ca	II		1.00	1.07	1.12	1.18	1.28	1.35
Bi	III	0.99	1.02		1.11			(1.28)
La	III		1.04 ^{a)}	1.10	1.18	1.20	1.28	1.32
Sr	II		1.13 ^{a)}	1.21	1.25		1.32	1.40 ^{a)}
Y	III		0.90 ^{a)}		1.015	1.10		(1.30)
In	III		0.800 ^{a)}		0.923			(1.18)

Angstrom Unit

a) Revised Values, after Shannon & Prewitt.⁴⁶⁾

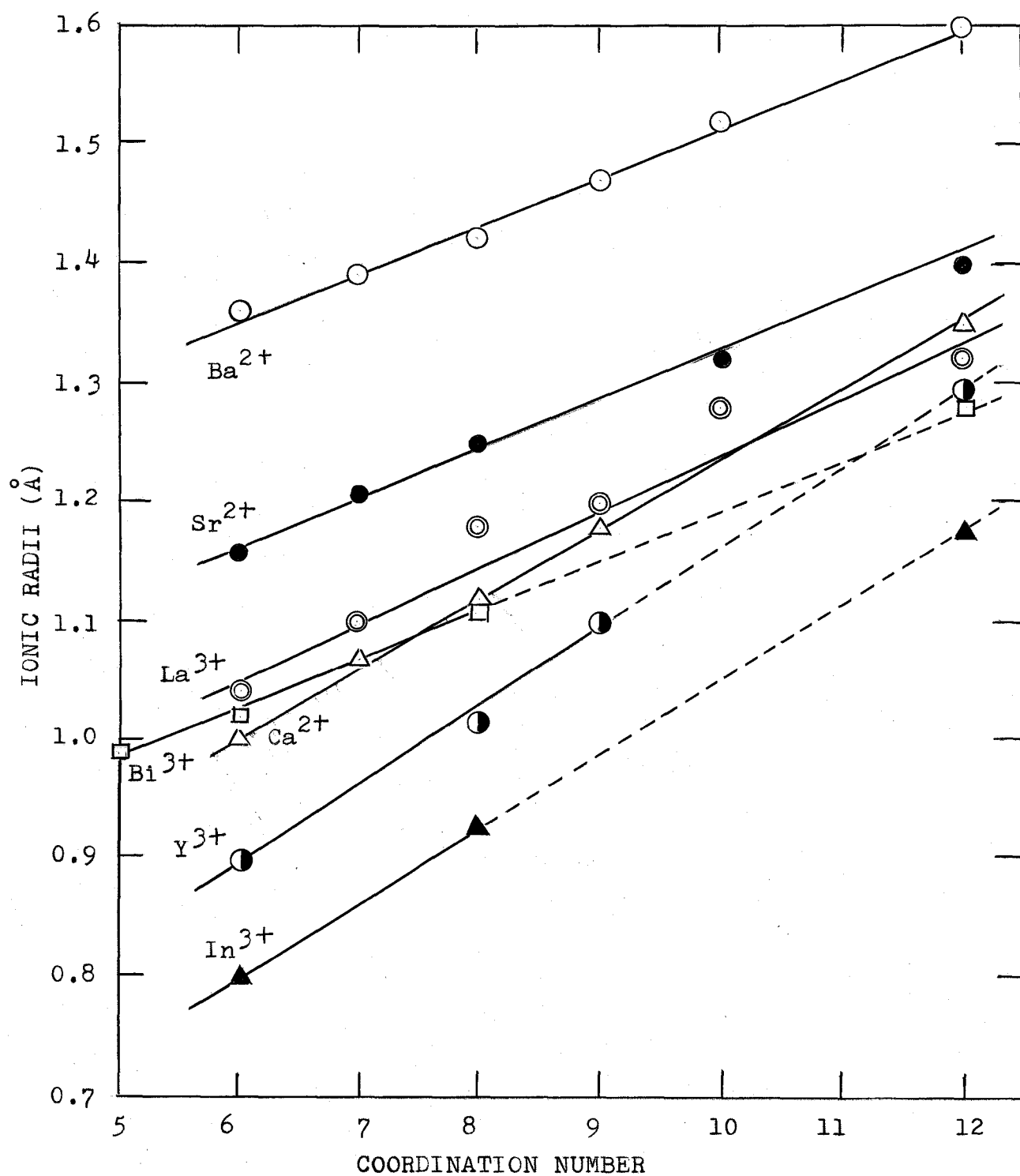


Fig. 1.3 The Relation between Ionic Radii and Coordination Numbers.

(The ionic radii of Y^{3+} , Bi^{3+} , In^{3+} are the values extrapolated from the lines.)

の立方ペロフスカイト構造での格子定数、 $a_0 = 3.850 \text{ \AA}$ を用いて求めた値、 $0.525 \text{ \AA}$ を4価の Fe イオンの半径として用いる。

第2章 実験

2.1 試料の合成

出発原料として、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (関東化学製)、 SrCO_3 (三津和化学製)、あるいは CaCO_3 (三津和化学製) および M_2O_3 ($\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Bi}, \text{In}$) を用いた。これらの原料をあらかじめ、 110°C で乾燥したものを、 $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系あるいは $\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系において所定の組成になるように秤量した。その際全量が約 40 g になるように調節した。さらに等量の蒸留水を加えてアルミナ製ボールミル ($\phi 100\text{ mm}$ 、高さ 100 mm) にて約 20 時間湿式混合した。これを 110°C で乾燥した後、 900°C および 1000°C で仮焼、粉砕、混合をくり返し、最後に種々の温度で、空气中あるいは真空中にて、焼成した。空气中焼成試料は全て *air quench* して得た。真空焼成はあらかじめ電気炉を所定の温度に設定し (全試料を通じて 1100°C 焼成)、試料を炉内にそう入した後、すばやく油回転真空ポンプにて排気した。真空度は全試料を通じてほぼ一定で、 $1 \sim 5 \times 10^{-3}\text{ mmHg}$ に保つようにした。この範囲の圧力に到達してからさらに、 $6 \sim 10$ 時間保った後、真空系をそのままにして試料を炉冷し、炉内の温度が 100°C 以下になってから試料を取出した。電気炉内の温度は Pt-PtRh 熱電対を用いて測定した。温度の制御は水銀リレー方式制御器を用いたが、その制御温度は $\pm 20^\circ\text{C}$ である。

2.2 試料の同定および格子定数の決定

試料の同定および格子定数の決定は粉末X線回折にて行った。X線発生装置は理学電機製X線回折装置で $\text{Co K}\alpha$ 線 (Fe フィルター) を 30 kV 、 10 mA の条件で使用した。試料の同定には、 $2\theta = 70^\circ \sim 10^\circ$ の範囲を $2^\circ/\text{min}$ で *scanning* した。格子定数の

決定は標準物質にシリコン粉末（純度 99.99 %）を使用した。試料が立方ペロフスカイト構造の時は指数 $(321)_{120^\circ}$, $(222)_{106^\circ}$, $(310)_{94^\circ}$ の回折線を用いて、一方 GdFeO_3 タイプの斜方相の時は $(112)_{39^\circ}$, $(200)_{40^\circ}$, $(220)_{56^\circ}$ （但し角度は γFeO_3 の 2θ を示す。）フラウンミラーライト構造の場合では $(200)_{37^\circ}$, $(141)_{38^\circ}$, $(202)_{54^\circ}$ （但し角度は $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ での 2θ を示す。）を用いて $1/2^\circ$ 、あるいは $1/4^\circ/\text{min}$ で scanning して決定した。

＜高温 X 線回折＞

真空焼成して得られたフラウンミラーライト構造 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ は空气中で加熱することにより酸素を吸収して、 $2\text{Fe}^{3+} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{4+} + \text{O}^{2-}$ の反応により立方ペロフスカイト構造に転移するが、この時の構造変化の様子を追跡するため温度を上昇させながら回折線の変化を追った。X 線の発生装置および線源は前と同様である。所定の温度に到達して約 10 分後に $2\theta = 34 \sim 40^\circ$ での (200) 、 (110) 、 (002) の回折線、 $45 \sim 50^\circ$ での (240) 、 (042) 、 (161) の回折線、 $52 \sim 57^\circ$ での (202) 、 (080) 、 (222) 、 (062) の回折線、 $65 \sim 70^\circ$ での (341) 、 (280) 、 (143) 、 (082) の回折線の 4 領域を $1^\circ/\text{min}$ の割合で scanning した。

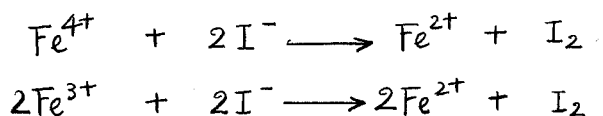
2.3 化学分析

空气中焼成試料 $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系では Fe の原子価が 3 価および 4 価の混合原子価として存在し、しかもこの割合が焼成温度、雰囲気（主として酸素分圧）、および M_2O_3 ($\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Bi}, \text{In}$) の固溶量に非常に鋭敏に影響されるため、構造および物性に複雑な効果をおよぼす。筆者は本研究で最も問題としている酸素欠陥量は主としてこの 3 価、4 価の割合と、 M_2O_3 の固溶量に最も密接に関連していると考え、その中 M_2O_3 は $1100 \sim 1300^\circ\text{C}$ の焼成温

度では蒸発による損失はないと仮定し（但し Bi_2O_3 は除く）、Fe の 3 価、4 価のみを分析した。

全鉄量の分析は以下のものである。110℃乾燥試料を約 300 mg 採取し、これに希塩酸を加え、湯浴上で完全に溶解した後、希硝酸化アンモニウムにて鉄を沈澱して濾過し、残渣を温塩酸で溶解する。この 3 価の鉄を含む液を塩化オースズ溶液を滴下して 2 価に還元し、これをシユウ酸ナトリウムであらかじめ標定した過マンガン酸カリウム溶液で滴定して全鉄量を求めた。

一方、4 価の鉄量の分析は約 500 mg の試料を採取し、これに約 40 % ヨウ化カリウム水溶液 10 ml を加えた後、希塩酸を加えて湯浴上で溶解する。この際遊離ヨウ素が揮発しないように注意した。これをチオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 溶液で滴定する。この時の反応は次式で与えられる。



ここで全てを 3 価の鉄と考えると、その量は

$$\frac{v}{1000} \times a \times 55.85 \quad (\text{g})$$

になる。上式において、 v は $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定に要した容積、 a は $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の濃度である。これより Fe^{3+} の重量パーセントを算出し、全鉄量のそれより差し引けば 4 価の鉄の重量パーセントが求まる⁹⁾。

2. 4 加熱重量変化の測定

真空焼成して得た $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系および $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系試料を空气中で加熱することにより、酸素を吸収して、重量増加を伴う。この重量増加の割合が試料および温度とどのような関係があるかを調べるため、温度を室温より 3°C/min の速度で連続的に昇温させ

、その時の重量変化量を成瀬科学製の自動記録天秤（磁気天秤用）を用いて測定した。温度の測定は白金・白金ロジウム熱電対を使用した。試料は反応が粒径によって影響されるのを避けるため 250 メッシュのフルイを通した粉末を約 100 ~ 200 mg を秤量して測定した。測定は再現性をチェックするため、各試料につき数回測定をくり返し、その平均を求めた。

2.5 密度の精密測定

従来の *pycnometric method* は誤差が大きく、再現性に欠しいため *Cahn electrobalance* を用いて密度の精密測定を試みた⁴⁷⁾。

測定原理は試料の重量と、これを媒液に浸した時の重量より浮力が解りこれより体積を求め、密度を算出する方法である。

110°C で乾燥した 100 ~ 150 メッシュの試料を約 80 mg を秤量して使用し、また *sample basket* は 400 メッシュのステンレス鋼で作ったものを使用した。媒液は比較的密度が大きく、表面張力が小さく、安定でしかも蒸気圧の低いものが要求され、この場合、*hexachloro-1,3-butadiene* を使用した。この媒液の密度の決定にはシリコン粉末（純度 99.99%）を用いて決定したところ、室温で $\rho = 1.67054 \text{ g/cm}^3$ （文献値 $\rho = 1.670756 \text{ g/cm}^3$ ⁴⁷⁾）が得られた。試料の密度の測定に際しての媒液の密度は標準水銀温度計を用いて温度を測定し、密度の温度補正を行った。この時の温度による密度の変化は $\Delta\rho/\Delta T = 0.00149 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}/^\circ\text{C}$ を用いた。

粉末の密度測定の時誤差が大きくなる原因は粒子中の気泡の存在である。これを取り除くため、試料を媒液に浸した状態で、真空デシケーターに入れ、油廻転真空ポンプにて 30 ~ 60 分真空状態に保ち、もはや気泡が生じないことを確認した後測定に使用した。

2.6 磁気測定

磁化率 (magnetic susceptibility) および磁化 (magnetization) の測定は成瀬科学製磁気天秤を用いて、ファラデー法で行った。標準物質は粉末ニッケルの飽和磁化 (saturation magnetization) - $\sigma_s = 55.5 \text{ c.g.s. emu}$ あるいは $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (常磁性物質、室温における磁化率、 $\chi_g = 16.44 \times 10^{-6} \text{ c.g.s. emu}$) を用いた。

試料の磁化率は磁場に対する磁化を求め、この勾配より求めた。さらに磁化の温度変化を主に室温以上 500°C 以下の範囲で真空中 (油拡散ポンプ使用、 $\sim 10^{-5} \text{ mmHg}$) の $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の速さで連続的に昇温させてその変化を追った。この時の温度測定に白金-白金ロジウム熱電対を使用した。

2.7 メスバウワー効果の測定

メスバウワー効果 (Mössbauer Effect) の測定には線源に Cu あるいは Pd にドーパした ^{57}Co の 14.4 keV の γ 線を、 $\pm 10 \text{ mm/sec}$ あるいは $\pm 3 \text{ mm/sec}$ の範囲で等加速度運動させた。 γ 線の検出には、日立製 RAH-403 形 400 チャンネル波高分析装置 (メスバウワー用) を用いて行った。メスバウワー速度および内部磁場 (internal field) の検量は鉄の薄膜 (0.001 インチ) を使用した。速度は金属鉄の薄膜の異性体シフト (isomer shift) を零とし、吸収線の位置を ± 0.839 、 ± 3.084 、 $\pm 5.329 \text{ mm/sec}$ を用い、内部磁場の値は 330 KOe (Spijkerman、Ruegg および DeVoe による) を使用した。試料は全て粉末のままで、鉄量が 15 mg/cm^2 になるように試料を秤り、これを直径 20 mm の孔を持つ、厚さ 0.5 mm のアルミニウム板に取り付けた。測定は全て室温で行った。

2. 8 示差熱分析

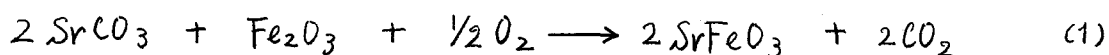
SrCO_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2:1) の混合粉末より立方ペロブスカイト相の SrFeO_{3-8} の生成反応は示差熱分析 (Differential Thermal Analysis, D.T.A) により解析した。標準物質として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いて、カンタル炉にて室温より 1000°C までの反応を追った。温度測定にはアルメル・クロメル熱電対、温度制御には白金・白金ロジウム熱電対を使用した。温度の制御は文倉電機製制御装置を用いて、空気中にて $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温させた。反応熱の検出には文倉電機製 Micro Volt Meter Model AM-1001 を使用した。

第3章 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ および $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の生成とそれらの相互変化について

3.1 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の生成

SrCO_3 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2:1) の混合試料を空气中、 1100°C で焼成したところ、黒色の粉末の生成物が得られた。これを粉末X線回折によって調べると、立方ペロフスカイト構造の回折パターンが得られ、格子定数は $a_0 = 3.866 \text{ \AA}$ である。この生成物の組成式は、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ で与えられ、Feの原子価が3価と4価の混合原子価をとることにより多量の酸素欠陥が存在することが知られているが、本研究においても化学分析および比重の測定より確認された。(化学分析、比重の測定結果については4.2.2、4.2.3を参照)

$\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の生成反応は次式によって起る。



この反応についてはすでに金丸・桐山⁴⁸⁾⁴⁹⁾によって研究されているが雰囲気および出発原料の影響に関しては何ら触れられていない。しかし(1)式において SrCO_3 の脱炭酸および雰囲気からの酸素の吸収が $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の生成反応に大きな影響をおよぼすことは当然予想されることである。山村・桐山²⁸⁾ は比較的多量の出発原料混合物を焼成時間を種々変化させ雰囲気からの酸素の吸収を制御したところ、短時間焼成により酸素の不足した試料では立方相から正方相に格子が歪むことを観察した。そこで SrCO_3 の脱炭酸の影響をさらに詳しく調べるため、三津和製およびメルツ (Merck) 製の SrCO_3 の2種を選び、その反応の様子を示差熱分析にて解析した。Fig. 3.1 に空气中で $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ の昇温速度で加熱した時の示差熱曲線が示されている。これより解るように 1000°C までの間にも3本の吸

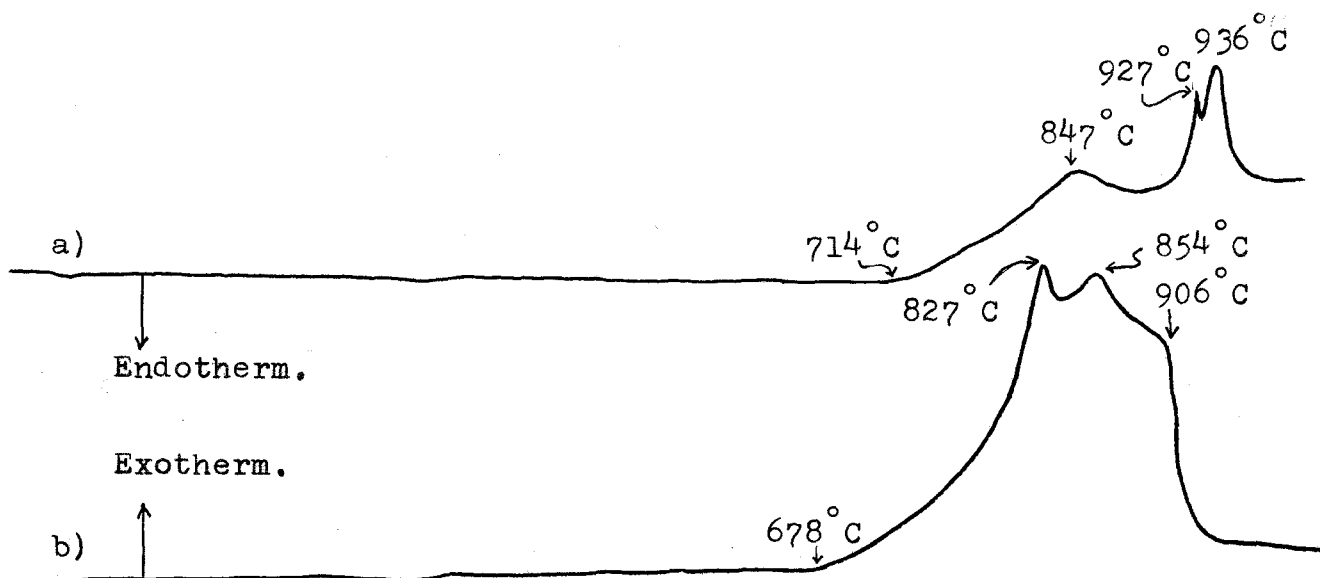


Fig. 3.1 D.T.A. Curve of $2\text{SrCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ Mixtures.

a) SrCO_3 : Merck's Reagent

b) SrCO_3 : Mitsuwa's Reagent

Heating Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ in Air

Standard Sample: Al_2O_3

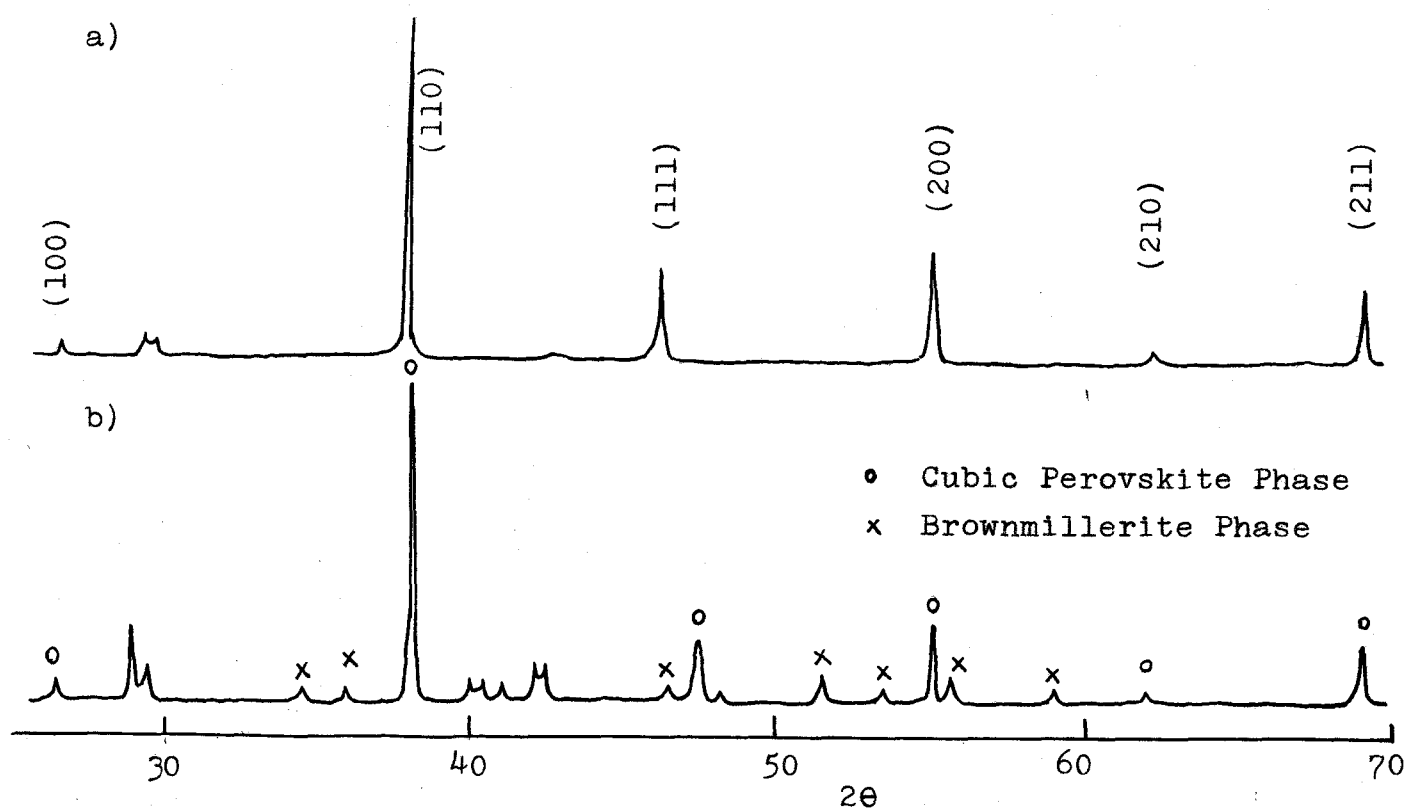


Fig. 3.2 X-Ray Diffraction Patterns of the Product after D.T.A.

a) Mitsuwa's Reagent Was Used as SrCO_3 .

b) Merck's Reagent Was Used as SrCO_3 .

熱ピークが検出されているが、兩者ではピークの様子は非常に異なっている。反応開始温度はメルク製試薬で 714°C 、三津和化学製試薬の場合で 678°C 、また反応終了温度は前者で 940°C 、後者で 910°C となり、ともにメルク製試薬を用いた方が反応は約 30°C 遅れることが判明した。3本の吸熱ピークは低温側から順に脱炭酸、中間体としての SrFe_2O_4 の生成、 SrFe_2O_4 と SrO の反応による $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の生成と推定される。

また示差熱解析で 1000°C まで昇温加熱して得た試料をX線回折によって調べると Fig. 3.2 で示したように兩者では明らかに差があることが判明した。すなわち三津和化学製 SrCO_3 を使用した時の生成物はほぼ完全に $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の単一相が得られるが、メルク製試薬を使用した場合にはまだ酸素の吸収が完全でなく一部フラウンミラーライト相の混在がみられる。一方この2種の SrCO_3 のX線回折パターンから判断して、メルク製 SrCO_3 の方が三津和化学製のそれよりかなり結晶性がよいことが解った。また粒径もメルク製の方が大きい。

これらの結果から判断して、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 生成の際、Fe の3価、4価の割合、すなわち酸素欠陥量は焼成温度、雰囲気、熱処理、冷却条件などの他、出発原料によっても種々変化することが解った。したがって、本研究において、それらの因子が酸素欠陥量に影響することできるだけ少なくするため、同一系においては出発原料、焼成条件、反応量、冷却の仕方を全て一定にして行った。

3. 2 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の生成

$2\text{SrCO}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合物を 900°C あよび 1000°C で仮焼したものを 1100°C で真空 ($\sim 10^{-3}\text{ mmHg}$) 焼成すると、やや黒みがかった褐色の生成物が得られ、X線回折パターンよりブラウンミラーライト構造 (斜方晶系) であることが確認された。この相は Macchesney et al.¹⁴⁾ によつて、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 相を空气中で 1400°C で焼成し、quench することによつて、あるいは CO_2-H_2 の還元雰囲気中で熱処理した時得られたものと一致する。これはまた、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ と同形で空間群は $\text{Pcmn}-D_{2h}^{16}$ である。構造についての詳細はすでに 1.2.2 で触れた通りである。

真空中成で得られた $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ は空气中で加熱すると再び $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ に転移することから判断して、この反応は酸素の出入りを伴う可逆反応であることが解る。これと類似の反応を示すものに $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ が知られている。

$\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ あよび $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ は真空中、あるいは CO_2-H_2 中のような還元雰囲気中でしか生成しないが、一方 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ は空气中、真空中焼成でともにブラウンミラーライト構造のみが生成することは興味深い。これは Ca イオンは Sr 、 Ba イオンに較べてイオン半径が小さく、close packing が形成されにくいいためブラウンミラーライト構造が安定化すると理解できる。しかし最近、Kanamaru et al.⁶⁾ により特殊な酸化条件下で立方ペロフスカイト構造を持つ CaFeO_3 が得られている。

3.3 ブラウンミラーライト $\rightleftharpoons$ ペロフスカイト構造

転移反応について

ブラウンミラーライト構造である $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ を空気中にて加熱すると空気中の酸素を吸収して立方ペロフスカイト構造に変わることはすでに触れたが、その酸素の吸収の様子を調べるために加熱重量変化を、また構造変化を調べるため高温X線回折を試みた。加熱重量変化の結果は Fig. 8.1 に他の真空焼成試料のデータとともに与えてあるが、それによると、空气中で連続的に昇温加熱してゆくと 350°C 以上で急激に酸素の吸収が始まり重量増加が著しく、 460°C で反応はほぼ完了する。重量増加量は 2.4% であるから生成する $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の δ は 0.22 となり、化学分析より求めた $\delta = 0.19$ とほぼ一致する。

一方 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の格子定数は前者では立方相で $a_0 = 3.866 \text{ \AA}$ ($Z = 1$)、後者は斜方相で $a_0 = 5.666 \text{ \AA}$ 、 $b_0 = 15.68 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 5.528 \text{ \AA}$ ($Z = 8$) であるから単位組成当りの体積は立方ペロフスカイトで $57.8 \text{ \AA}^3$ 、ブラウンミラーライトで $61.1 \text{ \AA}^3$ となり、ブラウンミラーライト相から立方ペロフスカイト相に変化する際に約 5.7% の体積減少を伴う。

さらにこの構造変化を詳しく調べるために高温X線回折を行った。注目したピークはブラウンミラーライト構造の (200)、(110)、(002)、(240)、(042)、(161)、(202)、(080)、(222)、(062)、回折線である。以下それぞれのピークの変化の様子を述べる。

1) ブラウンミラーライト構造 (200)、(141)、(002) 回折線の消失と立方ペロフスカイト (110) 回折線の生成 (Fig. 3.4. a)

(200) : 温度による角度変化はほとんどなく他の消失回折線に較べて消失する温度は最も高い。

(002) : 角度変化は著しく、反応初期より次第に低角度側にシフ

トし新たに生じた(100)回折線に重なってゆく。

(141) : 昇温とともに強度は減少し、やがて高角度側にペロフスカイト相の(110)が現われ、(141)は消失してゆく。

2) フラウンミラーライト構造(240)、(042)、(161)回折線の消失と立方ペロフスカイト構造(111)回折線の生成 (Fig. 3.4.b)

温度の上昇とともに(240)、(042)、(161)は315°Cまでは次第に低角度側にシフトするが、この温度領域ではまだ反応は開始されていないから、このシフトは格子の熱膨張によるものと考えられる。

345°Cになると反応は始まり(042)の高角度側に立方ペロフスカイト(111)回折線が生じてくる。構造の関係より(240)、(042)は立方ペロフスカイト構造の(111)に相当し、この(111)の成長とともに(042)、(240)は消失してゆく。

3) フラウンミラーライト構造(202)、(080)、(222)、(062)回折線の消失と立方ペロフスカイト(200)回折線の生成 (Fig. 3.4.c)

温度の上昇とともに回折線(080)、(222)、(062)は次第に低角度側にシフトするが(202)の角度変化は観察されない。366°Cで(080)の高角度側に立方ペロフスカイト(200)の回折線が現われる。フラウンミラーライト構造の回折線は(062)、(222)、(080)(202)の順に消失してゆく。

4) フラウンミラーライト構造(341)、(280)、(143)、(082)回折線の消失と立方ペロフスカイト(211)回折線の生成 (Fig. 3.4.d)

(143)は最も消失するのが遅く、また昇温とともに低角度側にずれる。(341)はほとんど角度変化はない。346°Cを越えると(143)の高角度側に立方ペロフスカイト(211)回折線が現われる。

以上、回折線の温度による変化を述べたが、これを整理するため横軸に温度を目盛り、縦軸にそれぞれの回折線の強度をプロットし

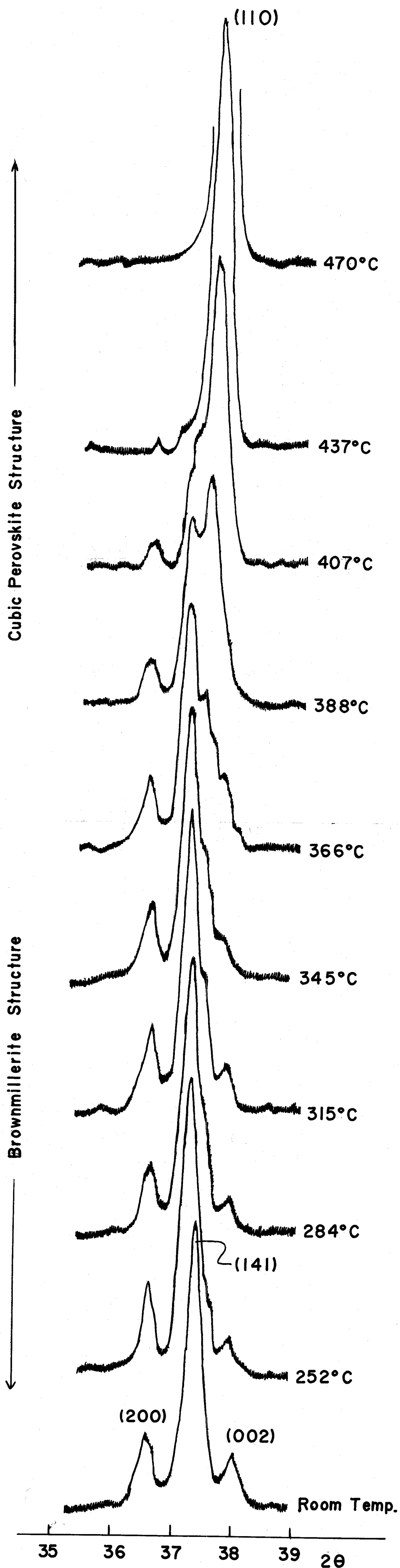


Fig. 3.4.a) X-Ray Diffraction Patterns for the Specimen of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ Heated at Various Temperature in Air.

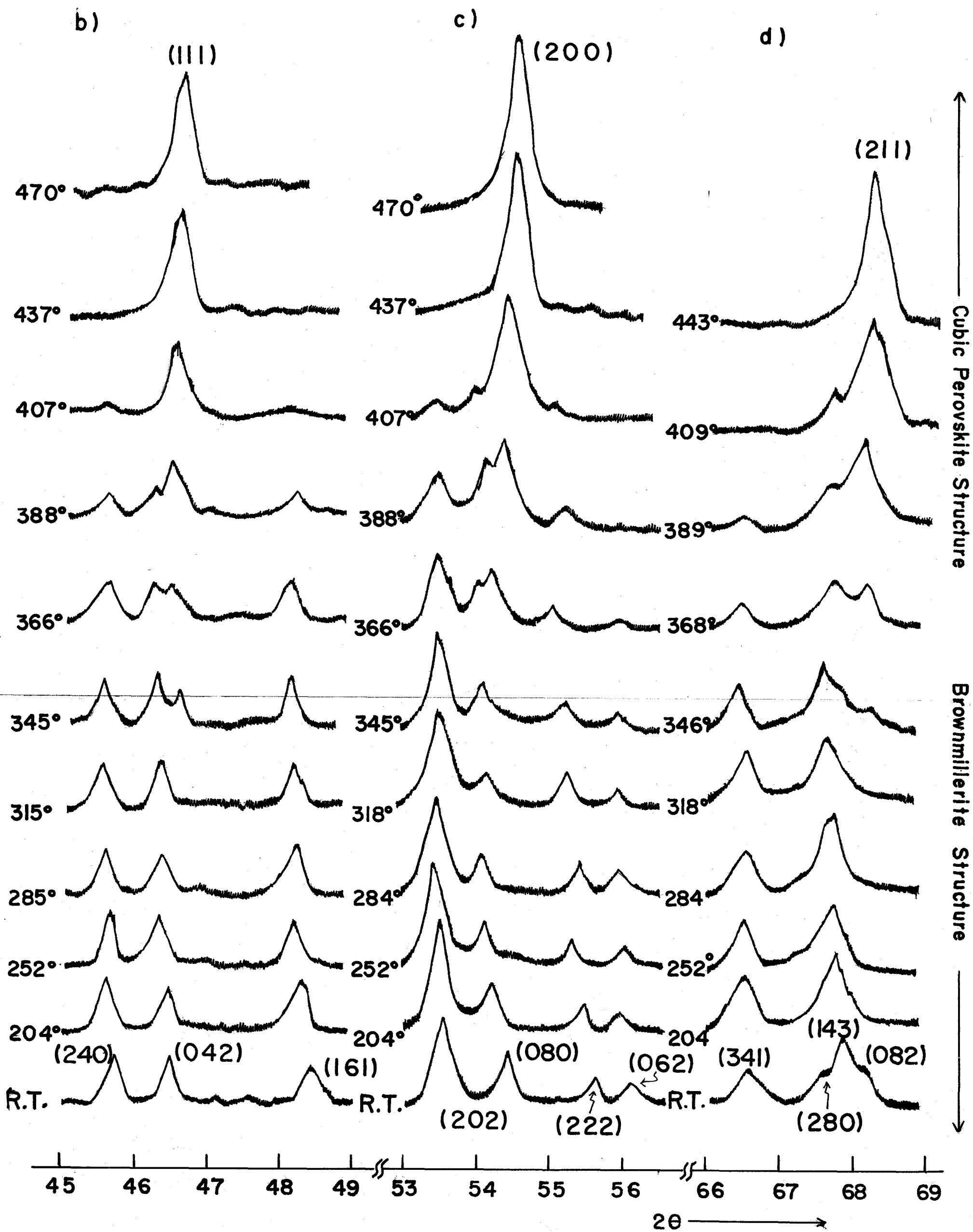


Fig. 3.4 b), c), d) (Continued)

たものが Fig. 3.5 である。これより反応開始温度は 346°C で、反応終了温度は 446°C となる。この値は重量変化の測定より求めた値 356°C 、 458°C とほぼ一致しているが約 10°C 、重量変化より求めた値の方が高温側に偏っている。この温度差は真の反応開始温度と重量変化が観測される温度との間の差であると理解される。

さらに回折線の消失過程を詳しく調べると一般的傾向としてフラウンミラーライト構造の b 軸を含む面からの反射は比較的早く消失し、次いで c 軸を含む面で、 a 軸を含む面からの反射は最も消失しにくい。フラウンミラーライト構造の酸素 4 配位の鉄の位置に酸素が入り、鉄イオンおよび酸素イオンがシフトすることによって 6 配位になる過程においては、まず b 軸に沿ってイオンの配列が乱れることより、 b 軸を含む面からの回折線が早く消失することは当然考えられるが、 a 軸と c 軸での差はフラウンミラーライト中の 4 配位の鉄の位置が立方ペロフスカイト中の正八面体位置の鉄よりもかなり a 軸方向にずれていて、このずれの大きさは c 軸方向のそれよりも大きいので、 a 軸を含む面からの反射が最も消失しにくくなる。

これは、空气中で酸化させる場合でも空気の流通性が悪いとフラウンミラーライト構造の (141) 、 (080) 、 (042) の回折線は容易に消失するが、 (200) 、 (202) の回折線は反応終了温度 446°C 以上になっても消えずに残ることからも上述の推察が正しいといえる。

一方、 $\text{Sr}_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{FeO}_{3-\delta}$ は真空焼成により、立方ペロフスカイト構造になることが知られている。(5.2 参照) 従って空气中で酸化反応を行っても回折パターンは変化しないことが当然考えられる。事実、高温 X 線回折の実験より、回折パターンには何の変化もみられず、むしろ (211) の回折線が反応の途中で doublet になるのが観測されたにすぎない。しかし格子定数はかなり大巾に変化する。

温度と格子定数の関係をそれぞれ Fig. 3-6 に示す。昇温につれて格子定数は直線的に増加するが、回折線の強度はほとんど変化しない。260°C 付近より格子定数は直線的に減少し始める。加熱重量変化の測定結果（8.3.2 参照）と比較することによりこの温度は酸化反応の開始温度であると判断できる。さらに390°C以上になると再び格子定数は増加し始める。この折点は反応終了温度に相当する。重量変化から求めた反応開始温度と終了温度は276°C および 420°C でX線回折より求めた値よりも20~30°の遅れがある。

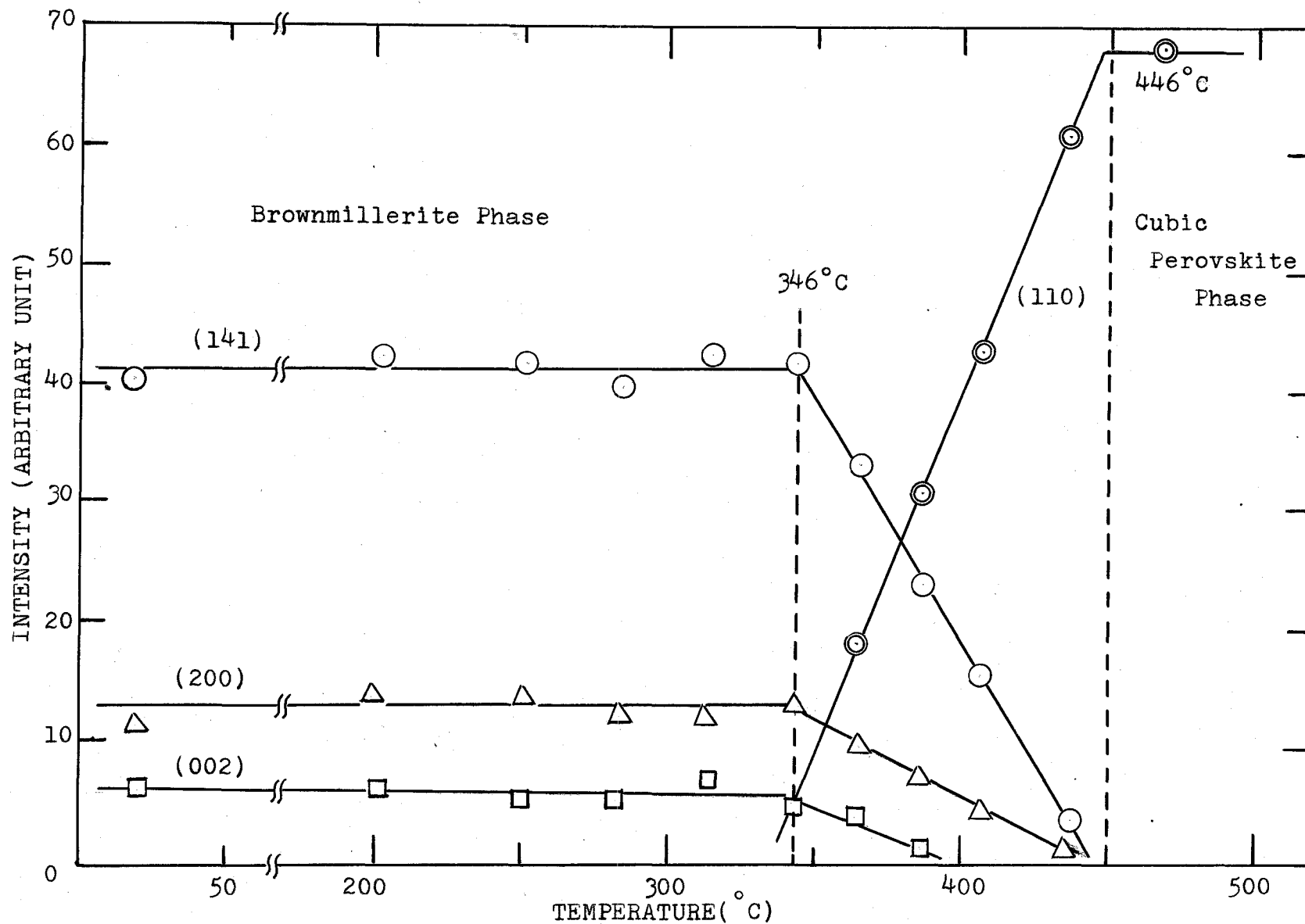


Fig. 3.5 X-Ray Diffraction Peak Intensity for the Specimen of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
Heated at Various Temperature in Air.

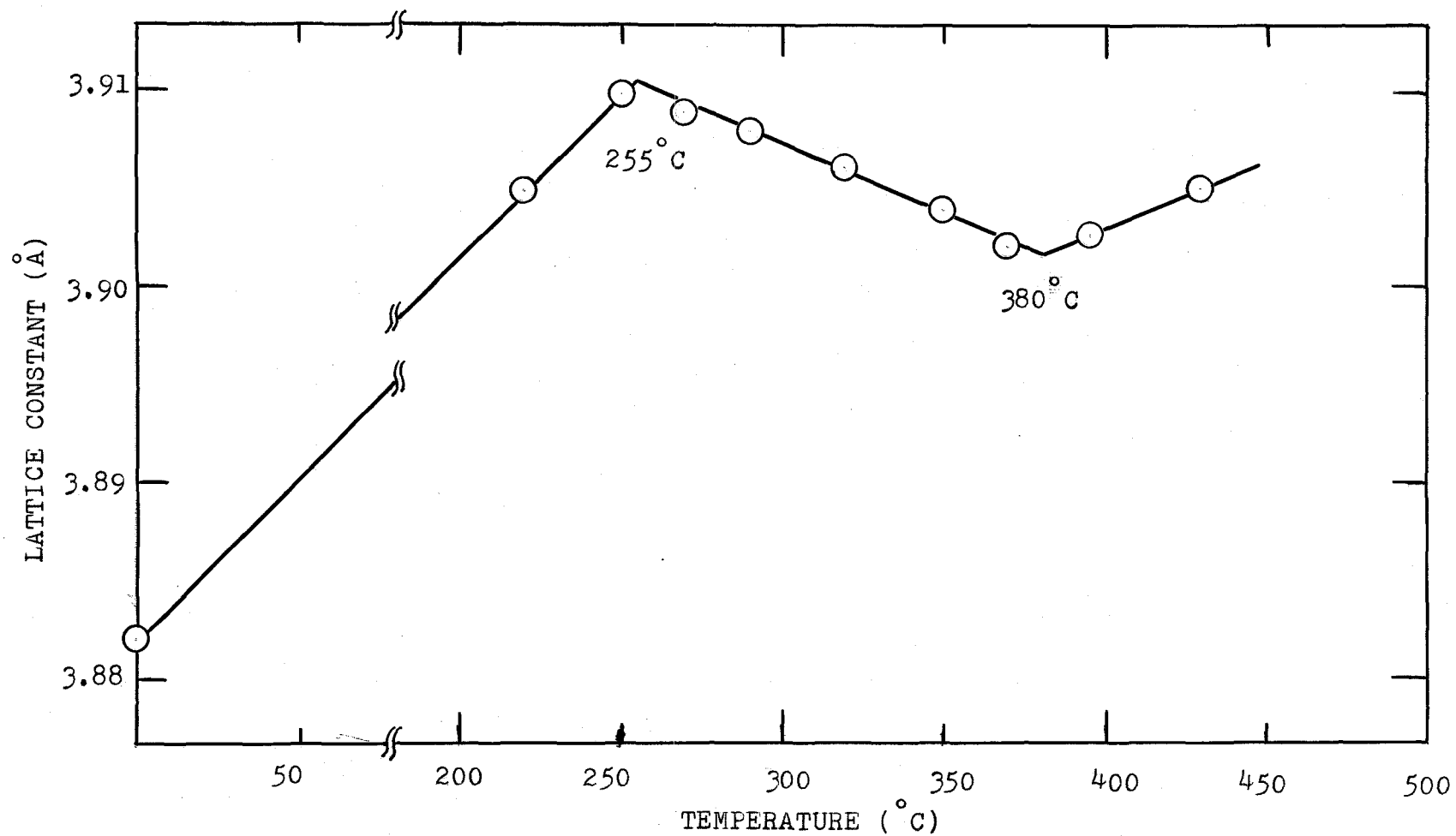


Fig.3.6 Lattice Constants of $\text{Sr}_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{FeO}_{3-\delta}$ (Annealed in Vacuum) vs. Temperature.

第4章 空气中焼成ペロフスカイト固溶系における酸素欠陥

4.1 緒言

前章で述べたように $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ は $0 \leq \delta \leq 0.20$ の範囲では多量の酸素欠陥の存在にもかかわらず、立方ペロフスカイト構造として安定である。しかも通常の酸化物ではそのイオン化ポテンシャルが比較的大きいため ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$; 1310 kcal/mole ^{5) 18)}) 生成不能と考えられている Fe^{4+} の生成がこの立方ペロフスカイト構造中では容易に起る。この Fe^{4+} と Fe^{3+} の割合と酸素欠陥量の間には $\text{SrFe}_{1-x}^{4+}\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_{3-x/2}$ で示される関係がある。例えば 1100°C 空气中焼成試料では分析結果より、 $\text{Fe}^{4+}/\text{total Fe}$ は 64 % であるから $\text{SrFe}_{0.64}^{4+}\text{Fe}_{0.36}^{3+}\text{O}_{2.82}$ となる。

ここで $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の多量の酸素欠陥が生ずる原因を考える。

酸素欠陥が存在すること自体がこの構造を安定化するのに役立つのか、また一方 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$ に際しての高いイオン化ポテンシャルのため、空气中的酸素分圧では一定の Fe^{3+} と Fe^{4+} の比になり、その結果として酸素欠陥が生じるのか、をどちらかを決定することが本研究における目的の一つでもある。これを解決するため $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ における Sr の一部を Sr とイオン半径があまり違わず (1.3 参照)、しかも原子価が 1、高い Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Bi^{3+} 、 In^{3+} などを固溶置換させて、酸素欠陥量および Fe の 3 価、4 価の割合にどのように影響するかを調べた。すなわち酸素欠陥が存在する方が安定であるとするれば、 Y^{3+} 、 La^{3+} などの置換固溶は $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の変化をもたらすであろうし一方 $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ 比は周囲の酸素分圧のみによって決定されるならば、それらのイオンの固溶は酸素欠陥を減少させる方向に働くであろうと予想される。

4.2 空气中焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系における酸素欠陥

4.2.1 構造および格子定数の変化

(1-x) SrCO_3 : x/2 Y_2O_3 : $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ の混合試料を $1150 \sim 1300^\circ\text{C}$ で空气中焼成した後、*air quench* した試料について X 線回折を行ったところ Fig. 4.1 に示すような結果が得られた。すなわち Y^{3+} の固溶量が少ない間は、立方ペロフスカイト構造は保たれるが、 $x = 0.30$ 以上になると YFeO_3 (GdFeO_3 型構造) の最強回折線 (112) がまず現われ、固溶量の増加とともに強くなると同時に他の回折線も現われてくる。しかし立方ペロフスカイト構造の回折線は $x = 0.90$ まで残る。この結果から、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ への YFeO_3 の固溶限界は $x = 0.25$ でありこの値は $1150 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度範囲では変化しない。

次いで、 $x = 0.0 \sim 0.25$ の立方ペロフスカイトの単一相領域での格子定数の変化を追ったところ Table 4.1 のような結果が得られた。Fig. 4.2 はこの結果を組成に対してプロットしたものである。同図に参考のため真空焼成した時の立方ペロフスカイト構造の格子定数をも与えてある。この図から解るように $x = 0.0 \sim 0.10$ の組成範囲では Y 固溶量が増加するとともに直線的に急激に増加し、さらに $x = 0.10 \sim 0.25$ の範囲では固溶量の増加とともに逆に減少し、 x が 0.25 の固溶限界以上ではほぼ一定になる。一般に類似構造で格子定数の異なる物質を相互に固溶させてゆき、固溶イオンが連続的に置換する場合、格子定数もそれに応じて直線的に変化し固溶限界で一定になる。これは Vegard⁵⁰⁾ の法則として知られている。しかし、この系の $x = 0.0 \sim 0.25$ の領域では Vegard の法則はあてはまらないことは以上の結果から明らかである。これは Y の置換固溶が linear に酸素の導入に結びつくものでないことを意味する。

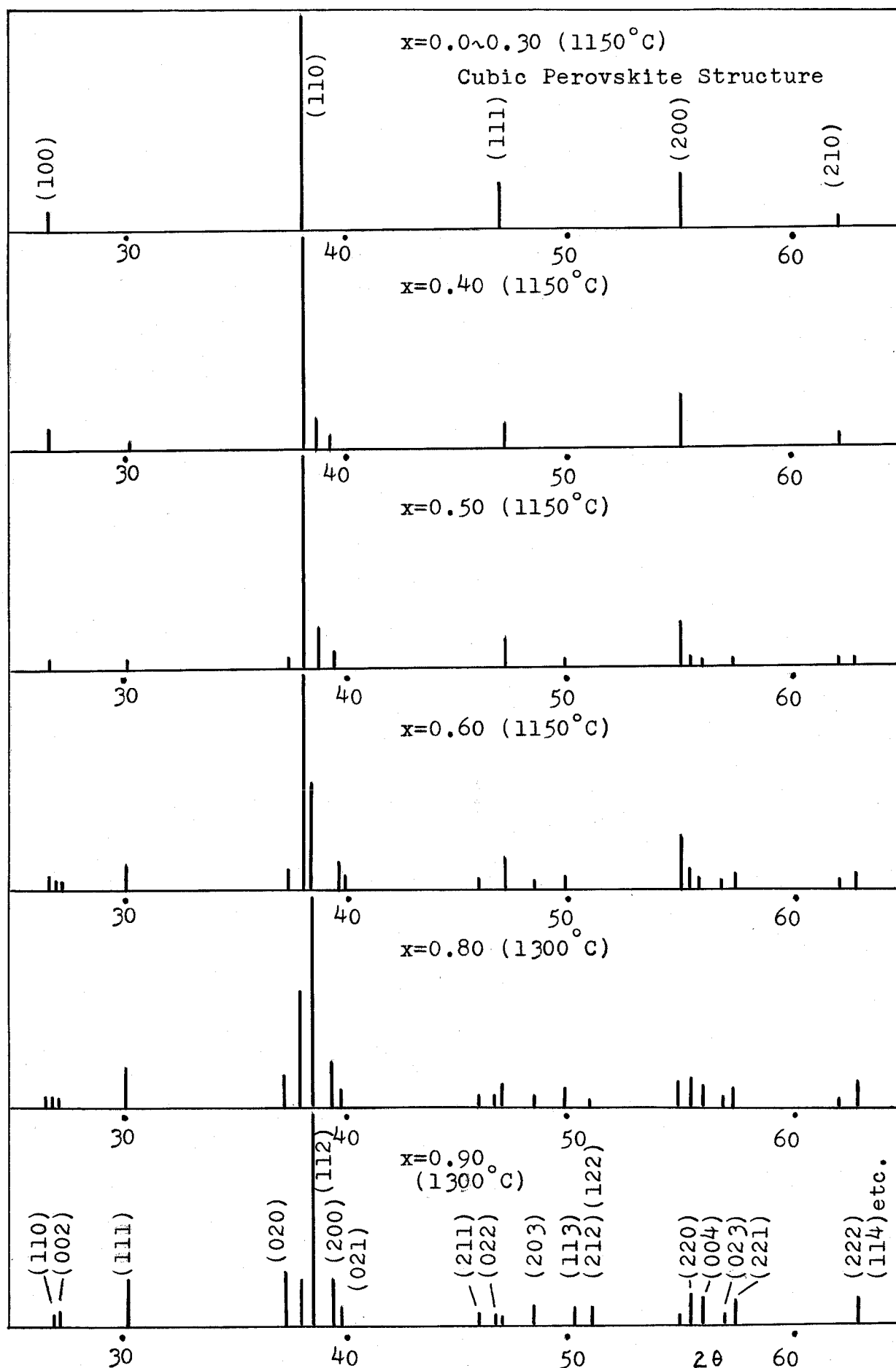


Fig. 4.1 X-Ray Diffraction Patterns for the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Air. (CoK α Radiation with Fe Filter)

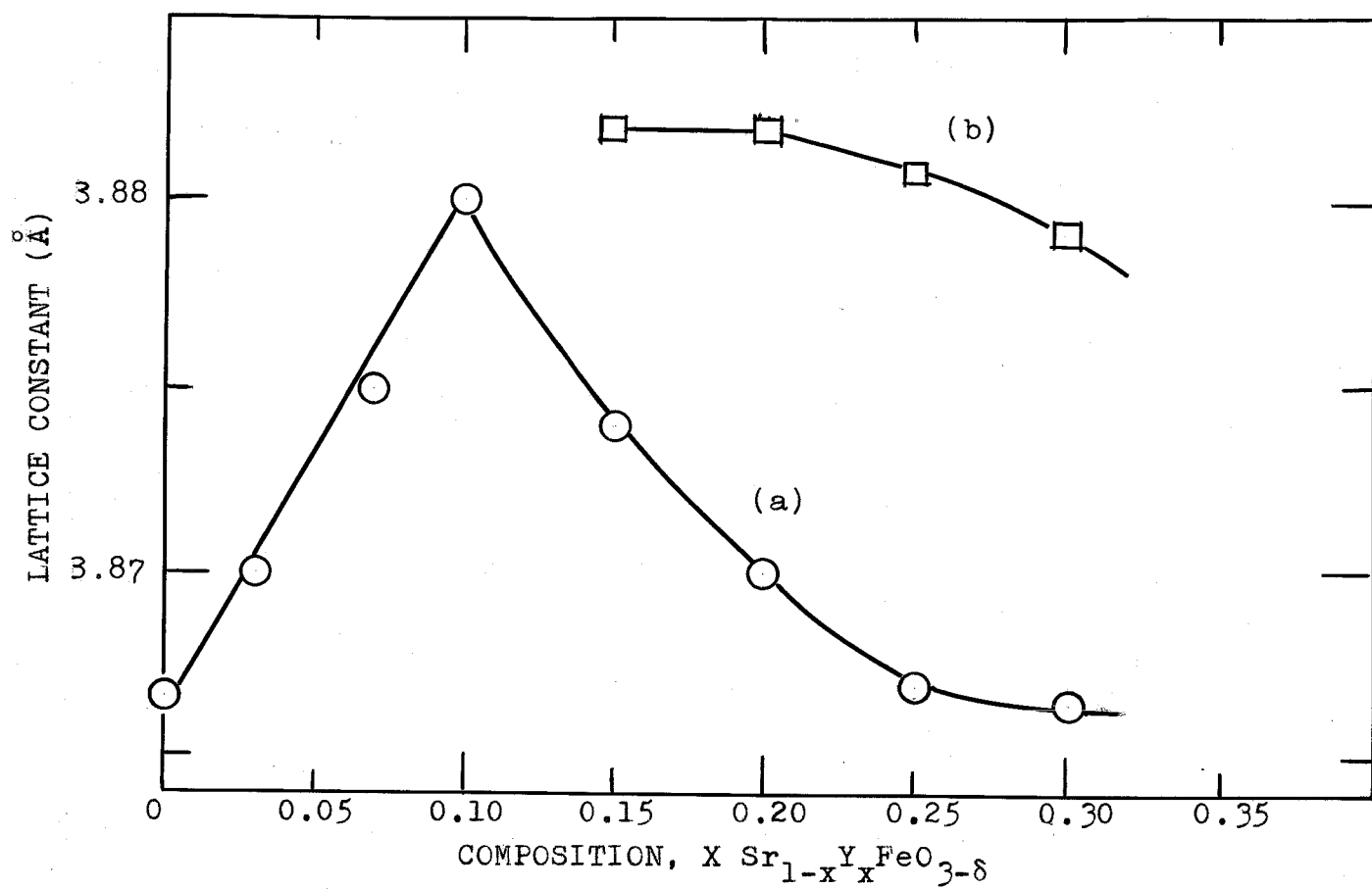


Fig. 4.2 Lattice Constants for the Cubic Perovskite Phase in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.

- a) Lattice Constants for the Specimens Annealed in Air.
- b) Lattice Constants for the Specimens Annealed in Vacuum.

4.2.2 化学分析による Fe^{3+} 、 Fe^{4+} の定量

$0 \leq x \leq 0.25$ の立方ペロフスカイト相に関して、 Fe^{4+} と Fe^{3+} の割合がどのように変化するかを調べるため、化学分析により全鉄量および4価の鉄量を決定した。Table 4.1 にその結果を与える。それによると $x = 0.10$ までは直線的に Fe^{4+} が、 γ の固溶量の増加とともに減少してゆくが、 $x > 0.15$ の範囲では Fe^{4+} 量はほぼ一定になる。すなわち γ の濃度が小さい範囲では、 γ^{3+} の固溶によって導入された余分の正電荷が $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の反応によって charge balance するが、 $x > 0.10$ では酸素欠陥を減少させることにより charge balance を保つと理解される。Table 4.1 の4列目にこの化学分析の結果を用いて計算した酸素欠陥量 (δ) の組成変化が与えてあるが、 $x \simeq 0.10$ まではあまり変化はない。しかし $x > 0.15$ では酸素欠陥量が急激に減少していることから上述の推察が正しいことが解る。

(Fig. 4.3)

4.2.3 比重の精密測定

格子欠陥の研究に有効な実験手段として密度を測定する方法がある。本研究では Cahn electrobalance を用いて密度の精密測定を試みた。

媒液 (hexachloro-1,3-butadiene) の密度を ρ_s とし、試料の空気中での重さを W 、媒液中での重さを W_s とすると求める試料の密度 ρ は次式で与えられる。

$$\rho = \frac{W}{(W - W_s) \times \rho_s}$$

この式を用いて 2.5 (p.23) で述べた方法で測定した結果を Table 4.2 に示す。この表において、3列目の密度の計算値は Table 4.1

Table 4.1 Lattice Constants and Chemical Analysis in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Air.

comp.(x)	lattice const. $a_o(\text{\AA})$	Fe^{4+} /total Fe(%)	vacancy(δ)
0.0	3.866	62.0	0.190
0.03	3.870	59.4	0.188
0.07	3.875	56.7	0.197
0.10	3.880	54.6	0.177
0.15	3.874	51.1	0.170
0.20	3.870	52.0	0.140
0.25	3.868	52.3	0.114
0.30	3.865	—	—

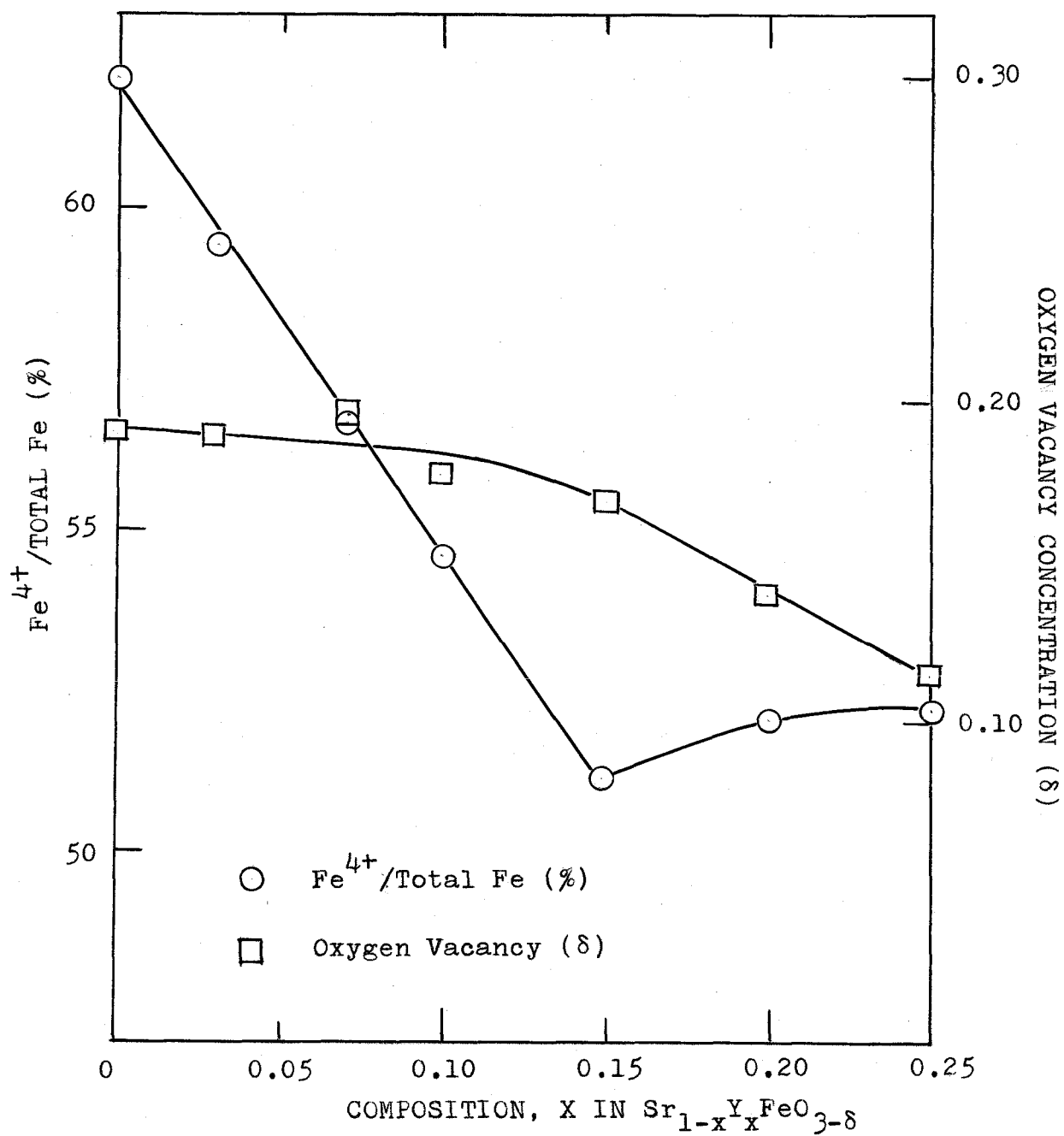


Fig. 4.3 Fe^{4+} Fraction to Total Fe and Oxygen Vacancy Concentration in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Air.

Table 4.2 Density and Composition in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed
at 1150° C in Air.

starting composition(x)	$\rho_{\text{obs.}} (\text{g/cm}^3)$	$\rho_{\text{calc.}} (\text{g/cm}^3)$	composition
0.0	5.124	5.406	$\text{Sr}_{0.904}\text{FeO}_{2.714}$
0.03	5.131	5.393	$(\text{Sr}_{0.882}\text{Y}_{0.03})\text{FeO}_{2.714}$
0.07	5.147	5.368	$(\text{Sr}_{0.855}\text{Y}_{0.07})\text{FeO}_{2.728}$
0.10	5.338	5.358	$(\text{Sr}_{0.893}\text{Y}_{0.10})\text{FeO}_{2.816}$
0.15	5.355	5.389	$(\text{Sr}_{0.839}\text{Y}_{0.15})\text{FeO}_{2.819}$
0.20	5.267	5.421	$(\text{Sr}_{0.790}\text{Y}_{0.119})(\text{Fe}_{0.919}\text{Y}_{0.081})\text{O}_{2.840}$
0.25	5.191	5.444	$(\text{Sr}_{0.740}\text{Y}_{0.107})(\text{Fe}_{0.857}\text{Y}_{0.143})\text{O}_{2.876}$

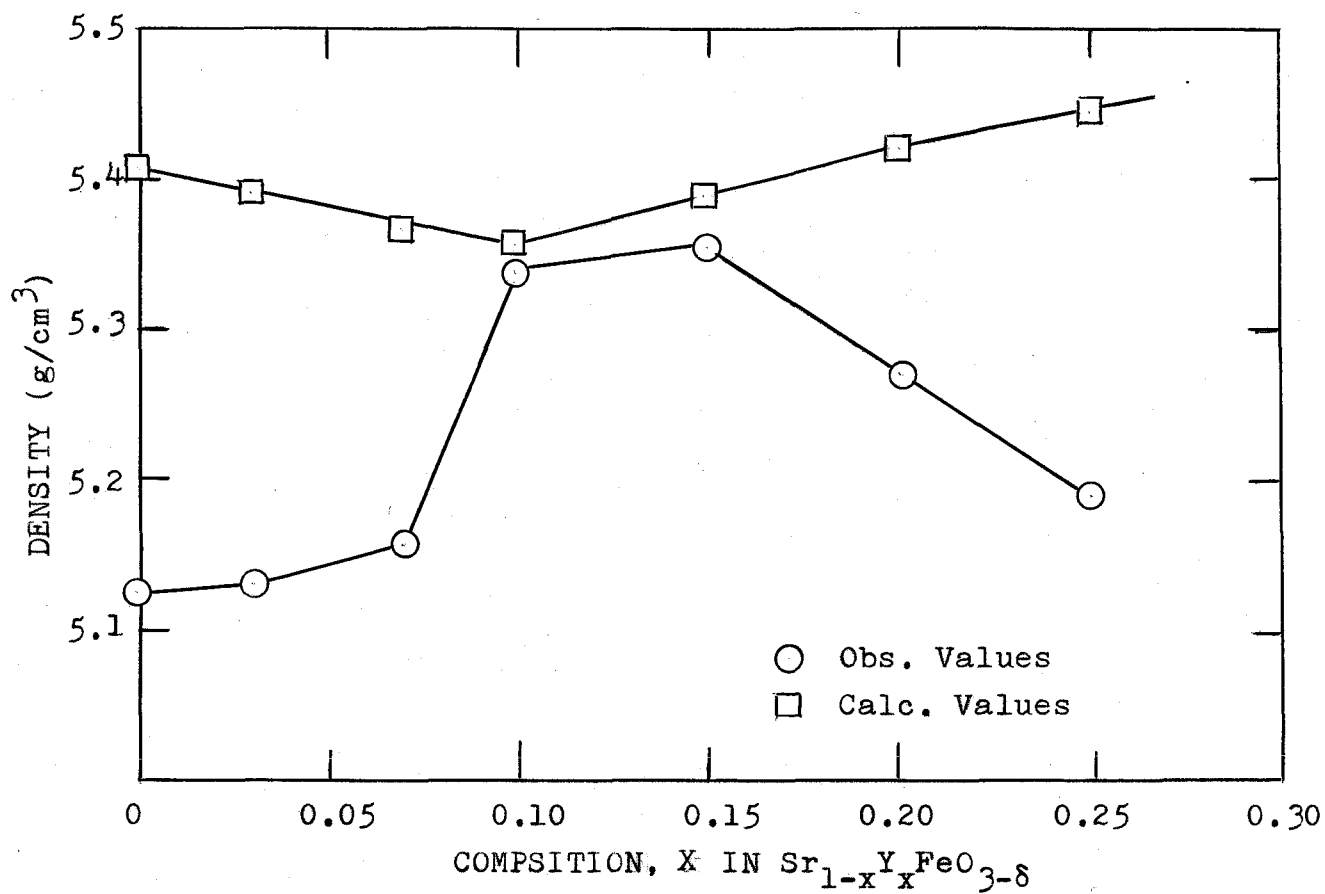


Fig. 4.4 Density in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Air.

の格子定数、および酸素欠陥濃度 (δ) を用いて次式に従って算出したものである。

$$\rho_{\text{calc.}} = \frac{87.62(1-x) + 88.91x + 55.85 + 16.00\delta}{(a_0 \times 10^{-8})^3 \times 6.03 \times 10^{23}} \quad (1)$$

(1)式において、 x は組成、 a_0 は組成 x での格子定数 ($\text{\AA}$)、 δ は酸素欠陥濃度、 6.03×10^{23} は Avogadro 数、数値 87.62、88.91、55.85、16.00 はそれぞれ Sr、Y、Fe、O の原子量である。

また Fig. 4.4 に組成に対しての密度の実測値、計算値の変化を示した。この結果から解るように、 $0 \leq x \leq 0.07$ の範囲での密度の実測値は化学分析より決定した酸素欠陥濃度を考慮して求めた密度の値よりも約 5% ほど小さくなっている。さらに $0.10 \leq x \leq 0.15$ の範囲ではほぼ計算値と一致するが、 $0.15 < x$ では再び実測値の方が 3~5% 小さくなっている。したがって、Y 固溶量が $0 \leq x \leq 0.07$ および $0.15 < x$ の範囲では単に酸素欠陥だけでなく、他の種類の格子欠陥の存在を考えなくてはならない。

Ridgley および Ward⁵⁶⁾ は Sr-Nb-O 系の反応において、3~5%、また Kestigian³⁾ は 2~3% の Sr が焼成の際、揮発することを報告している。一方筆者は焼成実験の時観察された石英ガラスの失透現象から推察して、Sr の揮発は当然考慮しなくてはならないと考えた。しかしこの揮発の量は生成物の構造、生成物質、反応する相手および雰囲気などによって当然違いがあり、一義的に決められない。そこで、上述の密度の実測値と計算値との差を Sr の揮発に起因するとして、逆にその揮発量を次式に従って計算した。この際、Sr は SrO として揮発すると仮定し、生じた Sr 欠陥量を x' とすると

$$\rho_{\text{obs.}} = \frac{87.62(x-x') + 88.91x + 55.85 + 16.00(3-\delta-x')}{(a_0 \times 10^{-8})^3 \times 6.03 \times 10^{23}} \quad (2)$$

(2)式において、 x および δ は $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系における組成と化学分

析より求めた酸素欠陥濃度である。 a_0 は格子定数 ($\text{\AA}$) で数値は (1) 式で用いた通りである。

一方 $0.15 < x$ の領域における実測値と計算値との差は上述の A 位置欠陥の他に、Y が高温で焼成したことによって一部 A 位置に欠陥を生じて、B 位置に分布したため生じた差であると解釈する。そこで Y が B 位置に分布する分率を x'' とすると以下の式が成立する。

$$P_{\text{obs.}} = \frac{87.62(1-x-x'') + 88.91(x-x'') + 55.85(1-x'') + 88.91x'' + 16.00(3-\delta)}{(a_0 \times 10^{-8})^3 \times 6.03 \times 10^{23}}$$

(3)

ここで、Sr の揮発量 x' は $x = 0.10 \sim 0.15$ の範囲での $x' \simeq 0.001$ が $0.20 \leq x \leq 0.25$ にあってもあてはまるとして計算した。

Table 4.2 のオ 4 列は (2)、(3) 式の計算結果から求めた組成式である。

4.3 空气中焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の構造

空气中焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の試料は $(1-x)\text{SrCO}_3$ 、 $x/2\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の混合粉末を 900°C で仮焼後、 1100°C および 1200°C で焼成して得た。試料は全て *air quench* して得たものである。

Table 4.3 には $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ で焼成した試料の生成物質の構造と格子定数の関係を示してある。格子定数は $\text{CoK}\alpha$ 線を用いて決定した値である。

1100°C 焼成試料では $x = 0.20$ で LaFeO_3 の回折線が現われることから、この温度での La の固溶限界は $x = 0.20$ 以下であると判断できる。

1200°C 焼成試料では $x = 0.40$ までは立方ペロブスカイト構造を保つが、 $x = 0.50$ 以上では LaFeO_3 の回折線が現われ、2相領域となる。Fig. 4.5 にはこの系の組成による格子定数の変化を表わしてある。それによると、 1200°C 焼成試料では La の固溶量とともにほぼ直線的に増加するが 1100°C 焼成試料の固溶限界である $x = 0.20$ および、 1200°C 焼成試料の固溶限界である $x = 0.40$ で直線の勾配が変わる傾向がみられる。また 1200°C 焼成試料の格子定数の変化は興味深い。すなわち、 $x = 0.20$ までは直線的に急激に増加し、 $x = 0.20$ 以上 0.40 以下の領域では逆に減少し、 $0.40 < x$ では再び増加する。この時の増加の割合は 1100°C 焼成試料のそれとほぼ一致する。

この 1200°C 焼成試料の $x = 0 \sim 0.40$ までの格子定数の変化は $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系での $x = 0 \sim 0.30$ までの変化とよく類似している。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の場合では $x = 0.10$ まで増加、 $x = 0.10 \sim 0.25$ の領域で減少している。Y 固溶系の固溶限界は 1150°C で $x = 0.25$ 、 La の固溶限界は $x = 0.40$ であるから、この点の折点は固溶限界と密接

Table 4.3 The Solid State Reactions in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
Annealed in Air.

comp. (x)	temp.	time	structure	remarks
0.10	1000°C	4hr	cubic perovskite (a=3.873Å)	
	1100°C	8hr		
	1000°C	4hr	cubic perovskite	
	1100°C	8hr	(a=3.880 Å)	
	1200°C	5hr		
0.20	1000°C	4hr	cubic perovskite (a=3.877Å)	LaFeO_3 (220) (004), (024) lines
	1100°C	8hr	LaFeO_3 (trace)	
	1000°C	4hr	cubic perovskite	
	1100°C	8hr	(a=3.898Å)	
	1200°C	8hr		
0.30	1000°C	4hr	cubic perovskite (a=3.880Å)	LaFeO_3 (220) (004), (024) lines
	1100°C	8hr	+ LaFeO_3 (trace)	
	1000°C	4hr	cubic perovskite	
	1100°C	8hr	(a=3.890Å)	
	1200°C	8hr		
0.40	1000°C	4hr	cubic perovskite (a=3.882Å)	LaFeO_3 (022) (202), (220), (024) lines
	1100°C	8hr	+ LaFeO_3	
	1000°C	4hr	cubic perovskite	
	1100°C	8hr	(a=3.881Å)	
	1200°C	8hr		
0.50	1000°C	4hr	cubic perovskite	
	1100°C	6.5hr	(a=3.886Å)	
	1200°C	8hr	+ LaFeO_3	
0.80	1000°C	5hr	cubic perovskite (a=3.923Å)	
	1200°C	12hr	+ LaFeO_3	
1.00	1000°C	3hr	LaFeO_3 (GdFeO_3 type)	pseudo cubic (a=3.929) Å
	1200°C	8hr	a=5.527Å b=5.558Å c=7.863Å	

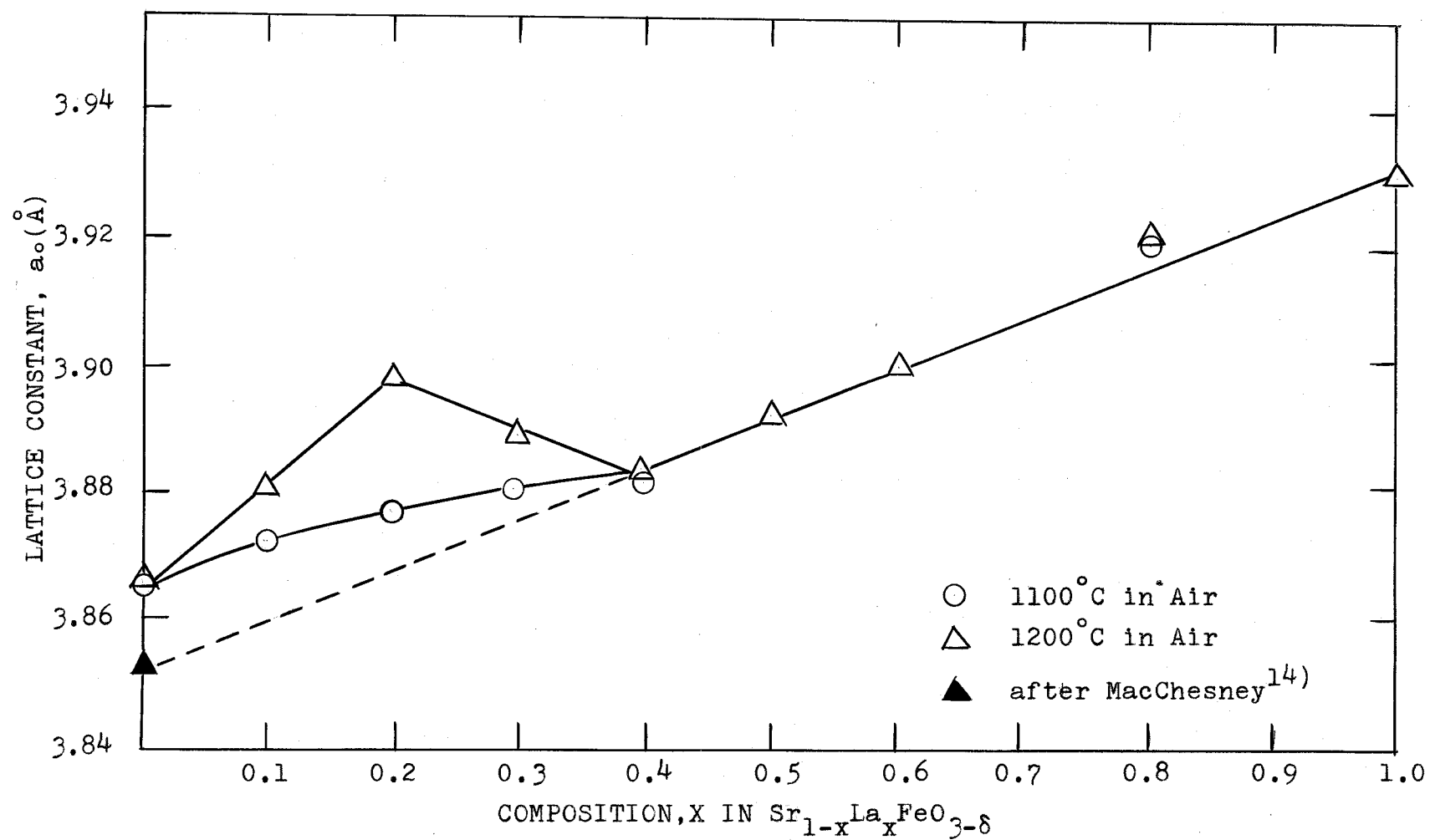


Fig. 4.5 Lattice Constants in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Air.

な関係があることを示す。Y 固溶系の化学分析より判断して、 $x = 0 \sim 0.20$ までの格子定数の増加は、 La^{3+} の固溶につれて $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の反応により charge balance し、この Fe^{3+} イオンの増加によって格子定数は増大する。しかし、ある程度 Fe^{3+} が生成すると今度は酸素欠陥を減少させることによって charge balance を保つ。 $0.20 \leq x \leq 0.40$ での格子定数の減少は酸素の導入によって静電力が強まることに起因していると理解される。

Y 固溶系で、最大値を示す $x = 0.10$ での格子定数は $a = 3.880 \text{ \AA}$ 、一方、La 固溶系での最大値は $x = 0.20$ で $a = 3.897 \text{ \AA}$ で約 $0.02 \text{ \AA}$ ほど La 固溶系の方が大きい。この差は焼成温度および La と Y のイオン半径の差に起因し、固溶量の違いにもかかわらず酸素欠陥量はほぼ等しいと考えられる。すなわち、La 固溶系の場合、Y のそれよりも $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の反応はゆるやかで、 La^{3+} イオンの固溶が全て Fe^{3+} への変化に結びつかず、わずかに酸素の導入を伴っていると推定される。

$x = 0.40$ 以上で $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の格子定数は $x = 1.0$ (LaFeO_3) までほぼ直線的に増加している。また Mac Chesney et al.¹⁴⁾ が高酸素圧下で合成した化学量論的化合物 (stoichiometric compound) である SrFeO_3 の格子定数と LaFeO_3 のそれを結んで得た直線は酸素欠陥を生ずることなく Fe^{4+} と Fe^{3+} の割合の変化のみで固溶してゆく仮想的な格子定数の変化である。 $0.40 \leq x$ の領域での格子定数がこの直線上に乗ることから判断して、この領域では酸素欠陥はほとんどないと考えられる。

4.4 空气中焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ の構造

$\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系については MacChesney et al.¹⁹⁾ によって高酸素圧下 ($p_{\text{O}_2} = 1300 \sim 1900 \text{ psi}$) で焼成され、その構造および物性についてすでに研究されている。

しかし、本研究においてはすでに述べた $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ および $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系と関連して Bi^{3+} の固溶量による Fe^{3+} 、 Fe^{4+} の存在比および酸素欠陥量の変化を調べることが目的としている。

$(1-x)\text{SrCO}_3$ 、 $x/2 \text{ Bi}_2\text{O}_3$ 、 $1/2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ の混合原料を 700°C で仮焼し、 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で空气中で焼成した後、粉末 X 線回折して得られた結果を Table 4.4 に生成条件とともに与える。

1100°C 焼成試料は黒色で混合原子価の存在を暗示しているが、 900°C 焼成試料は Bi 固溶量が少ない時黒色であるが、 Bi 量が多くなるにつれて黒褐色から褐色に変化する。

Bi^{3+} ($r = 1.28 \text{ \AA}$) は Y^{3+} ($r = 1.30 \text{ \AA}$) と比較してイオン半径が小さいにもかかわらず、その固溶系は非常に広範囲に立方ペロフスカイト構造として安定に存在することが特徴である。すなわち、 $x = 0.70$ までは立方ペロフスカイト構造を保ち、しかもこの立方相は Bi 量が増加するにつれて低い焼成温度で生成するようになる。

この系の格子定数の変化は MacChesney の値、および真空中焼成した時の立方相 ($x = 0.50 \sim 0.80$) の値とともに Fig. 4.6 に示してある。それより明らかなように格子定数は $x = 0.30$ まで急激に増加し、それ以上では増加の割合は小さいがやはり直線的に増加する。しかし、 $x = 0.30 \sim 0.40$ の範囲で非常にわずかながら格子定数は減少する。この傾向はすでに触れたように、 Y および La 固溶系で、それぞれ $x = 0.10 \sim 0.25$ 、 $x = 0.20 \sim 0.40$ の範囲で観測された傾向と同じである。すなわち Y 、 La の両系での考え方がこの Bi 固溶系

Table 4.4 The Solid State Reactions in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
Annealed in Air.

comp. (x)	temperature	time	structure	remarks
0.10	800°C	5hr	inhomogeneous phase (mainly cubic perovskite)	black, broad lines
	800°C 1100°C	5hr 5hr	cubic perovskite ($a_0=3.886\text{\AA}$)	
0.20	800°C 1100°C	5hr 6hr	cubic perovskite ($a_0=3.913\text{\AA}$)	
0.30	800°C	7hr	inhomogeneous phase (mainly cubic perovskite)	
	900°C 1000°C	5hr 7hr	cubic perovskite ($a_0=3.939\text{\AA}$)	splitting of (211) line, black
0.40	900°C 1100°C	3hr 8hr	cubic perovskite ($a_0=3.936\text{\AA}$)	black
0.50	900°C	4hr	cubic perovskite ($a_0=3.945\text{\AA}$)	brown
	900°C	4hr	cubic perovskite ($a_0=3.943\text{\AA}$)	black
0.60	900°C	4hr	cubic perovskite ($a_0=3.947\text{\AA}$)	brown
	900°C	4hr	cubic perovskite ($a_0=3.949\text{\AA}$)	splitting of (210) and (211) lines, black
0.70	900°C	5hr	cubic perovskite ($a_0=3.951\text{\AA}$)	brown
1.00	750°C	4hr	hex. perovskite	$\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ mixed phase dark purple

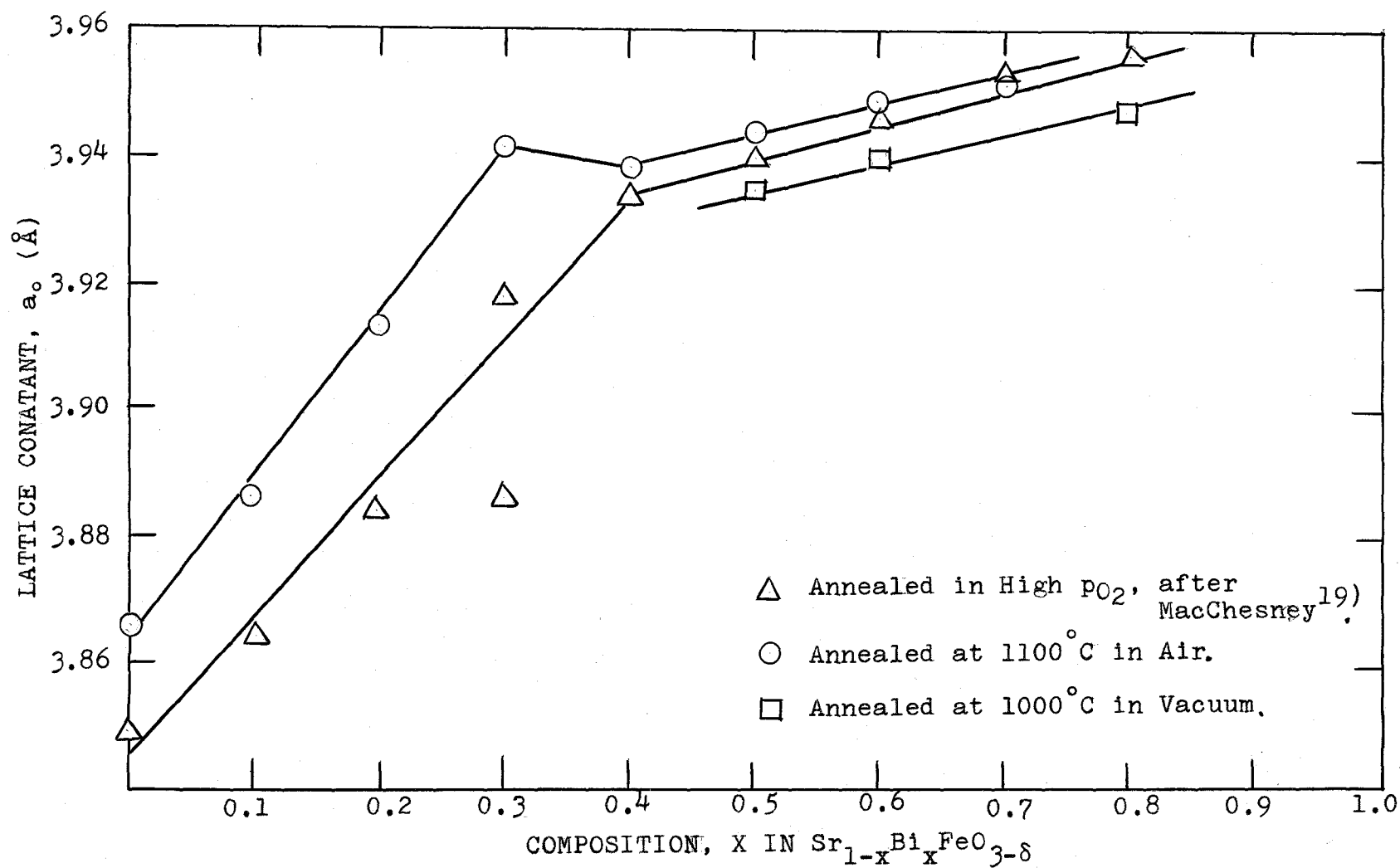


Fig. 4.6 Lattice Constants in the System $Sr_{1-x}Bi_xFeO_{3-\delta}$ Annealed in Air.

でもあてはまることになる。

さらに $0 \leq x \leq 0.30$ の領域では格子定数の増加の割合は MacChesney らの結果とほぼ同じであるが、彼等の酸素圧下焼成試料での格子定数は約 $0.02 \text{ \AA}$ 小さく得られている。しかし、 $0.30 \leq x$ では空气中焼成試料とほとんど一致している。 $0 \leq x \leq 0.30$ における格子定数の差はおそらく、酸素欠陥の存在に起因するものと解釈される。すなわち、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ において Sr^{2+} の一部を Bi^{3+} で固溶置換した場合、この Bi 固溶による過剰の正電荷は酸素欠陥を減少させるか、あるいは $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の反応により charge balance するかの2通りあるがこの領域では $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の変化が起っているものと判断できる。このことは Y 固溶系の $x = 0 \sim 0.15$ 、La 固溶系の $x = 0 \sim 0.20$ の領域での現象と同じである。しかし、 $x = 0.30$ 以上では Fe^{4+} と Fe^{3+} の割合はもはや変わらず、むしろ酸素欠陥量の減少によって過剰の正電荷を補うことになる。 $x = 0.30 \sim 0.40$ での格子の収縮は酸素欠陥量の減少に伴う静電力の増加によるものであろう。

また MacChesney によると、 $x = 0.30$ では正方相への歪みが観測されているが、空气中焼成試料に限り、このような歪みは認められず、立方ペロフスカイト構造の (211) ($d = 1.607 \text{ \AA}$) の回折線がわずかに分張していることが見受けられた。

この Bi 固溶系はすでに述べた Y および La 固溶系と比較すると $x = 0 \sim 0.40$ の範囲では失通の現象がみられるが、 $x = 0.40$ 以上の x の折点を越えても依然として立方ペロフスカイト構造が保たれる点に関しては、Y および La 固溶系と非常に違った結果が得られている。これは $x = 1.0$ の端成分でも BiFeO_3 の生成は完全でなく、 Bi_2O_3 や Fe_2O_3 が混在してくることから考えて BiFeO_3 は YFeO_3 や LaFeO_3 と比較してはるかに不安定なペロフスカイト構造であると理解される。

4.5 空气中焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ の構造

$\text{SrFeO}_{3-\delta}$ との一連の固溶系の研究の一環として、 In の固溶系をも併せて研究した。 $(1-x)\text{SrCO}_3$ 、 $x/2\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の出発混合試料を 800°C および 900°C で仮焼した後、 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ で空气中焼成した。

粉末 X 線回折によると、 $\text{Sr}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系において、 1200°C 焼成試料で、 $0 \leq x \leq 0.10$ の組成範囲で、立方ペロフスカイト構造を保つが、 $0.10 < x$ では InFeO_3 (GdFeO_3 型構造) の回折線が現われ、2 相となる。

$0 \leq x \leq 0.25$ の領域における立方ペロフスカイト相の In 固溶量と格子定数の変化を Table 4.5 に示す。この表の値を組成に対してプロットしたのが Fig. 4.7 で与えられている。それより解るように最初 In の固溶量が増加するにしたがって、格子定数は直線的に急激に増加する。しかし $0.08 \leq x \leq 0.10$ の領域で格子の収縮が観測された。 $0.15 \leq x \leq$ の 2 相領域では、立方ペロフスカイトの格子定数の変化はほとんどない。

$\text{SrFeO}_{3-\delta}$ において Sr の一部を In で置換固溶するにしたがってある程度まで格子定数が増加し、それ以上では逆に減少し、やがて一定になるとともに別の相の生成がみられるこの過程はすでに今まで、 Y 、 La 、 Bi の固溶系において共通に観測されている。

Table 4.5 The Lattice Constants in the System
 $\text{Sr}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Air.

composition (x)	lattice constants $a_o(\text{\AA})$
0.0	3.866
0.02	3.872
0.05	3.895
0.08	3.904
0.10	3.902
0.15	3.903
0.20	3.903

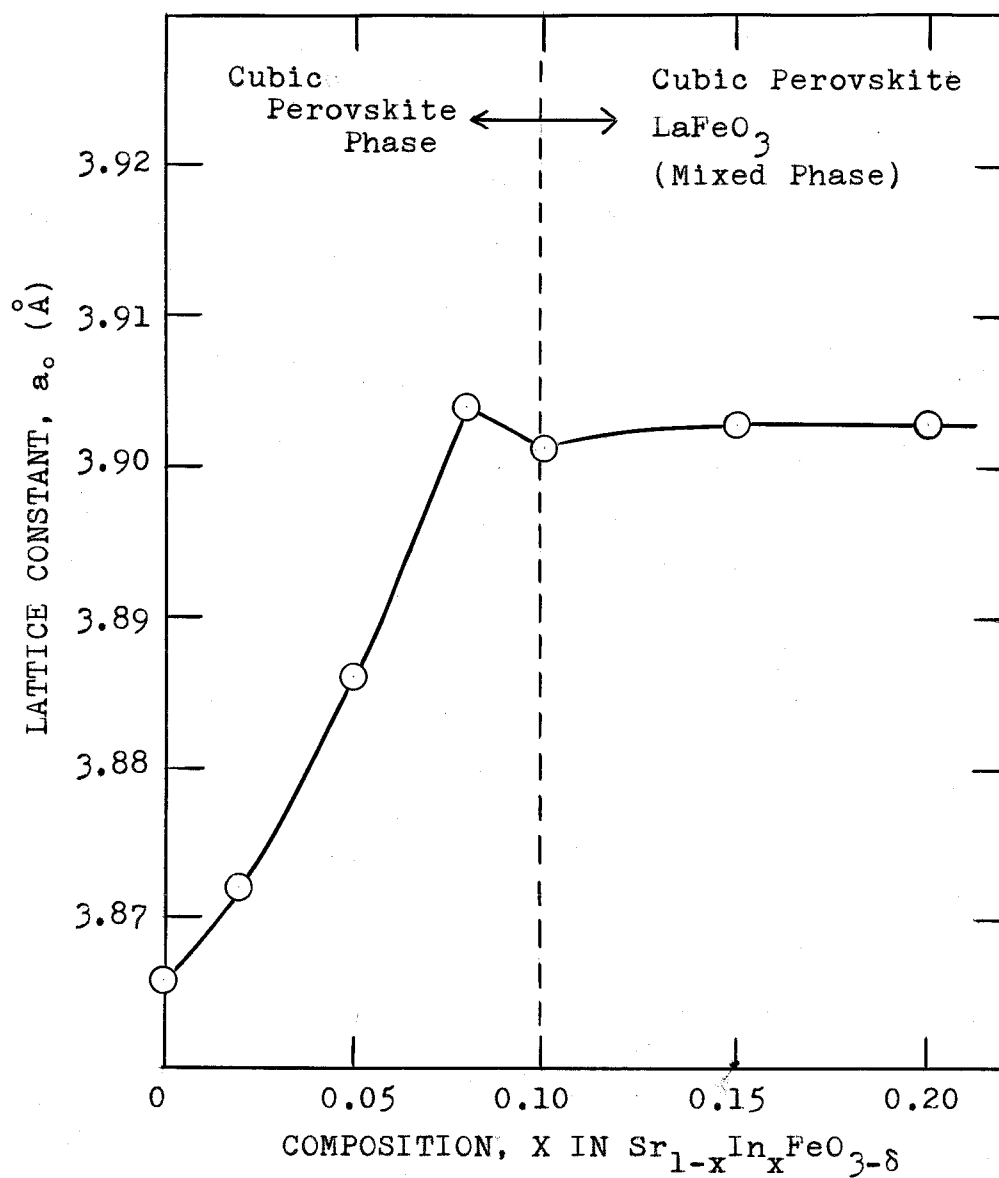


Fig. 4.7 Lattice Constants in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Air.

4.6 考察

$\text{SrFeO}_{3-\delta}$ において多量に存在する酸素欠陥の本質を理解するために、 Sr^{2+} の一部を Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Bi^{3+} および In^{3+} で置換固溶した。

$\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 、および $\text{Sr}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系で固溶量と酸素欠陥の関係を調べる結晶化学的方法を試みた。本章では主として粉末X線回折による構造変化を追ひ、上述の固溶系において以下に記すいくつかの共通点が観測された。

- 1) 3価の固溶イオンが少量の時、固溶によって導入された過剰の正電荷は $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ によって打消される。
- 2) この $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の反応には限度があり、ある程度以上固溶すると酸素欠陥を減らすことによって *charge balance* を保つ。
- 3) 酸素がある程度以上導入されると立方ペロフスカイト相以外に GdFeO_3 型の斜方相の析出がみられる。但し Bi 固溶系の場合にはあてはまらない。

また相違点は次の通りである。

- 1) 固溶限界は固溶系によって異なる。
- 2) $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ による格子定数の増加の割合。
- 3) GdFeO_3 型斜方相析出後の立方ペロフスカイト相の格子定数の変化。

ここで4つの固溶系で観測された共通点に注目する。すでに4.1の緒言で述べたように、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 中の酸素欠陥はそれ自体が構造を安定化する役割を果しているのか、あるいは Fe^{3+} 、 Fe^{4+} の混合原子価のため付随的に酸素欠陥が生じてくるのか、そのどちらが *determinant* になっているか解決することが先決である。もし、混合原子価によって付随的に生じた酸素欠陥であれば、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 中の酸素欠陥の本質を追求しても無意味であろう。

しかしながら、3価のイオンが固溶し、過剰の正電荷は酸素欠陥の減少によってではなく、 $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の還元反応によって打消されるという実験事実は明らかに酸素欠陥の存在がむしろペロフスカイト構造の安定化に役立っていることを証明している。すなわち、もし Fe^{4+} と Fe^{3+} の割合が周囲の酸素分圧のみによって決定され、酸素欠陥はそれに付随的に生じたものでしかないならば、 Y^{3+} および La^{3+} などの3価のイオンの固溶による過剰の正電荷は酸素欠陥を減少させることによって打消されるはずである。

一方空気中での $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の変化にも限界があり、ある程度以上の Fe^{3+} 量になると、ついに酸素欠陥を減らすようになる。この境界が格子定数に現われた第1の折点に相当し、それ以上の固溶領域では、酸素イオンの増加が静電力を強め、格子の収縮、すなわち格子定数の減少となる。こうして Fe^{3+} および M^{3+} (Y^{3+} , La^{3+} など)が多くなってくると、立方ペロフスカイト構造としてよりも、オーソフェライト、 MFeO_3 がより安定になり、 YFeO_3 、 LaFeO_3 の析出となる。この析出の境界は格子定数の第2の折点に相当する。

固溶限界はそれぞれの固溶系によってかなりの差があるが、これは固溶イオンの半径がSrイオンの半径よりずれるにしたがって小さくなることから判断して、明らかにイオン半径に関係していると推定される。ペロフスカイト構造 ABO_3 でAおよびBのイオン半径と構造の安定性の議論にはトレランス・ファクター (t) を用いるのが適当である。また、それぞれのイオン半径は1.3で与えた値を使用する。

1100°C、空気中で焼成した $\text{SrFe}_{0.64}^{4+}\text{Fe}_{0.36}^{3+}\text{O}_{2.82}$ の t は0.96である。また YFeO_3 、 LaFeO_3 の t はそれぞれ0.93, 0.94である。さらにY, La およびIn固溶系での t を計算するのに次のように仮定した。すなわち、同じ位置に2種のイオンが存在する時、それぞれの

分率を掛けたものを加えて、平均のイオン半径を計算した。また Fe^{4+} と Fe^{3+} の初濃度を 0.64 および 0.36 とし、3価のイオンの固溶量が全て $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 変化したら、その際酸素欠陥量の変化はないとした。この時のトレランス・ファクターは次式で与えられる。

$$t = \frac{\{(1-x)r_{\text{Sr}^{2+}} + xr_{\text{M}^{3+}}\} + r_{\text{O}^{2-}}}{\sqrt{2} [\{(0.64-x)r_{\text{Fe}^{4+}} + (0.36+x)r_{\text{Fe}^{3+}}\} + r_{\text{O}^{2-}}]}$$

ここで Y^{3+} 、 La^{3+} および In^{3+} 固溶系の固溶限界はそれぞれ 0.25、0.45、0.10 であるから、上式を用いて計算した結果、固溶限界での t は Y 固溶系 1.05、La 固溶系で 1.01、In 固溶系で 1.01 と3種の固溶系でほぼ一致した値になる。この事実より、Y、La および In のようなイオンが Sr と置換固溶してゆくと、固溶限界があり、それ以上では GdFeO_3 型斜方相の析出が起るのは全く幾何学的条件に支配されるものと結論される。

ある程度の酸素欠陥の存在がむしろ、立方ペロフスカイト構造を安定化することについてはすでに述べたが、その欠陥構造については、今の段階では何の知識も得られていない。Wadsley²⁷⁾ はペロフスカイト構造中の酸素欠陥は“空孔”として存在するのではなく混合配位 (mixed coordination) をとることにより安定化することを予想しており、また最近、Negas および Roth²¹⁾ によって SrMnO_{3-x} 中の酸素欠陥量の変化と構造の関係が調べられたが、そこで酸素欠陥の存在によって、6配位が一部三方両錐型 (trigonal bipyramidal) 5配位になることを提唱しているが、それを根拠とする実験事実はなく、推測の域を脱し得ない。

第5章 真空焼成ペロフスカイト固溶系での酸素欠陥による構造変化

5.1 緒言

前章で立方ペロフスカイト構造はある程度の酸素欠陥の存在によって安定化することが確認された。しかし鉄の3価と4価が同時に存在する試料で酸素欠陥の構造を研究することはいたずらに問題を複雑化するばかりであると考えられるため、ここで4価の鉄の生成を抑えるため、真空焼成を試みた。前章での考察が正しいならば、4価の鉄の存在なしで酸素欠陥を含む立方ペロフスカイト相が生成するはずである。しかしながら $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ を真空焼成すると $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ のフラウンミラーライト相になる。したがってこの Sr の一部を M^{3+} (Y^{3+} , La^{3+} , Bi^{3+}) で置換して真空焼成すれば、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 中に徐々に酸素が固溶してゆき酸素欠陥量の構造におよぼす効果を調べることが可能である。

以上のような予想のもとに、空气中焼成で使用した $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系をさらに真空中で焼成した結果を以下に報告する。

5.2 真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の構造

4.2 で 900°C 、 1000°C で仮焼した SrCO_3 、 Y_2O_3 、 Fe_2O_3 の混合系をさらに真空中 ($\sim 10^{-3}\text{ mmHg}$) で 1100°C 、5時間焼成した。

反応性は空气中焼成に比較して非常に速く、得られた生成物は空气中焼成が黒色であったのに反し、この真空焼成試料は褐色になる。なお生成物の色は真空度によって著しく左右され、真空度が比較的低い時は黒褐色を呈す。この事実から空气中焼成試料の黒色は鉄の

混合原子価によるものと判断される。

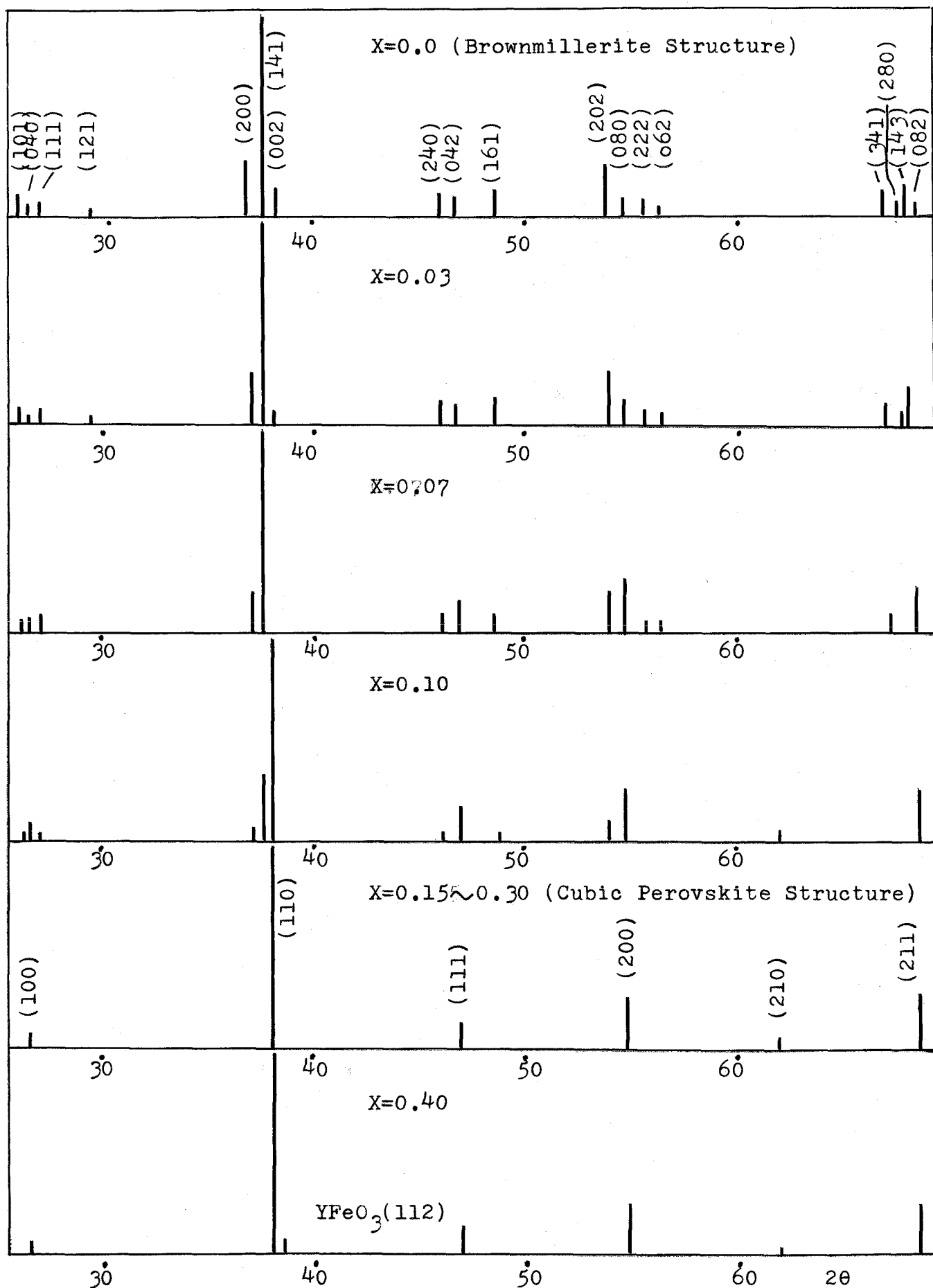
Yが固溶するにつれてのフラウンミラーライト構造の変化する様子を Fig. 5.1 に示す。それより判るように、 $x = 0.03$ まではフラウンミラーライト構造の単一相を保つが、この構造の弱ピークは消滅している。 $x = 0.07$ までYが固溶すると立方ペロフスカイト構造の回折線はフラウンミラーライト構造の回折線とほぼ同じ強度になっている。さらに $x = 0.10$ では回折線の強度は立方ペロフスカイト構造のそれの方が強くなり、 $x = 0.15$ ではもはやフラウンミラーライト構造の回折線は観察されず、立方ペロフスカイト構造のみになる。この組成での立方ペロフスカイト相の回折線は非常に強く、端成分 $\text{SrFeO}_{2.5}$ の回折線の2倍以上である。しかしその結晶性はあまり良くないことは高角度での回折線で $K\alpha_1$ および $K\alpha_2$ による分張がみられないことから判断できる。

$x = 0.15 \sim 0.25$ の範囲で立方ペロフスカイト相の1相だけが存在するが、 $x = 0.30$ で YFeO_3 の最強ピーク (112) 回折線が現われる。これに関しては空气中焼成試料と同じである。 x が0.30以上ではY固溶量の増加とともに立方ペロフスカイト構造の回折線は弱くなり、反対に YFeO_3 のそれは強くなってくる。しかし立方ペロフスカイト相は完全に消失することなく $x = 0.90$ の組成まで残っている。

組成による格子定数の変化は Table 5.1 および Fig. 5.2 に示す。フラウンミラーライト相は $0 \leq x \leq 0.10$ の範囲で存在するが、この領域ではイットリウム固溶量の増加とともに減少し、また格子定数 a_0 および b_0 も固溶量とともに収縮する傾向があり、 $x = 0.10$ で a 軸は約 0.6 %、 b 軸は約 0.3 % の収縮率である。一方 c 軸はほぼ一定でわずかに減少する傾向がみられる。

$0.07 \leq x \leq 0.10$ の組成範囲で、立方ペロフスカイト構造とフラウンミラーライト構造の混合相になることは前にも述べたが、その中

Fig. 5.1 X-Ray Diffraction Patterns for the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
 Annealed in Vacuum ($\text{CoK}\alpha$ Radiation with Fe Filter) (I).



$\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (in Vac.) (II)

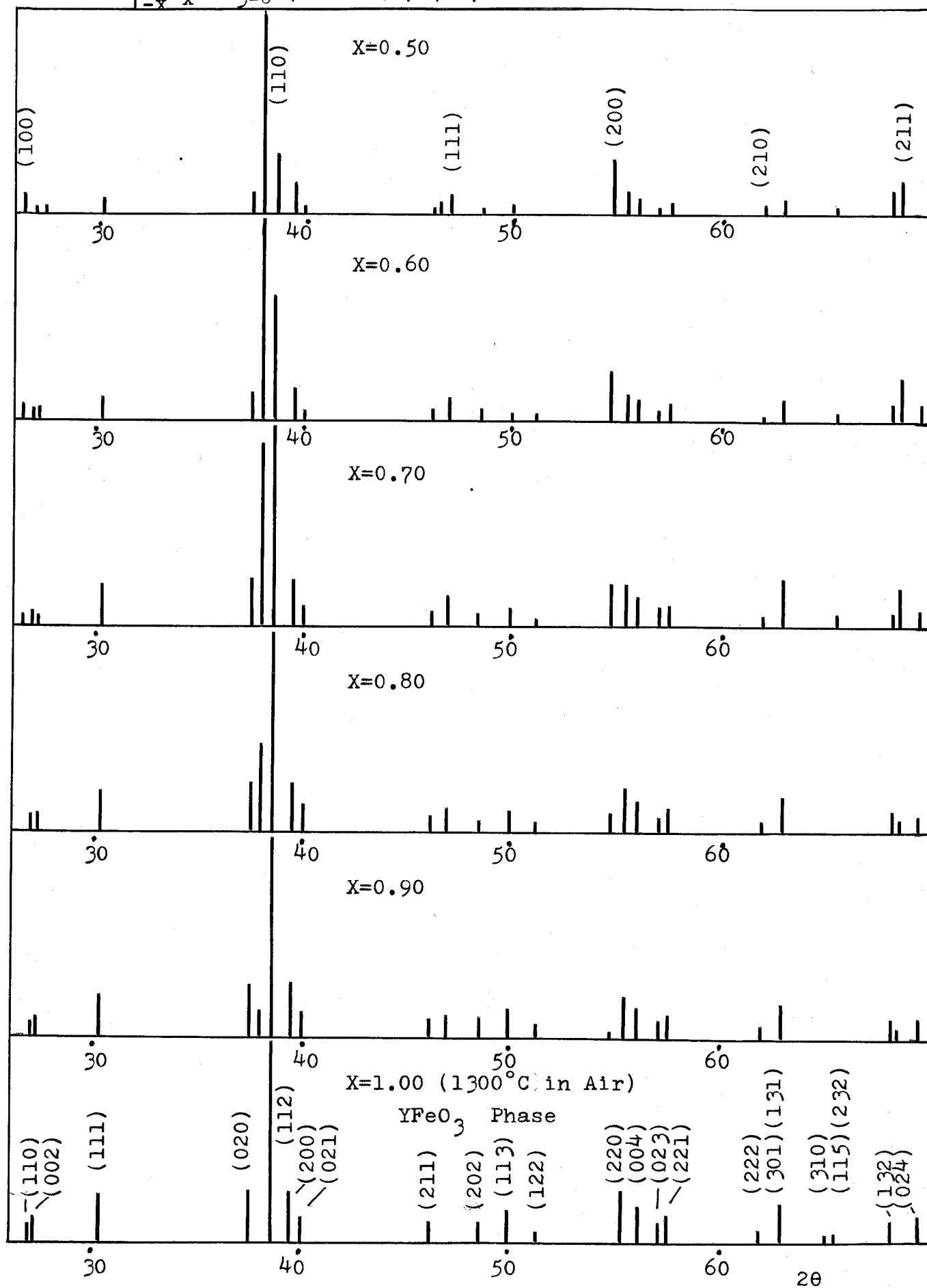


Table 5.1 Lattice Constants and Unit Volumes in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
Annealed in Vacuum.

comp.(x)	cubic perovskite structure	brownmillerite structure or YFeO ₃ type structure			unit vol. (Å ³)	
	a _o (2a _o)(Å)	a _o (Å)	b _o (Å)	c _o (Å)	cubic	orth.
0.0	—	5.666	15.632	5.522	—	61.138
0.03	—	5.647	15.614	5.523	—	60.872
0.07	3.895(5.508)	5.634	15.605	5.520	59.097	60.664
0.10	3.890(5.501)	5.630	15.597	5.516	58.863	60.546
0.15	3.887(5.498)	brownmillerite structure	↑		58.746	—
0.20	3.887(5.497)				58.714	—
0.25	3.882(5.490)				58.501	—
0.30	3.881(5.489)				58.456	—
0.40	3.885(5.494)				58.637	—
0.50	3.892(5.504)	YFeO ₃ type structure			58.955	56.430
0.60	3.895(5.508)	5.298	5.589	7.623		
0.70	3.892(5.504)	5.292	5.588	7.618		
0.80	3.892(5.504)	5.292	5.588	7.618		
1.00	—	5.283	5.588	7.605		
		5.279	5.591	7.591	—	56.112

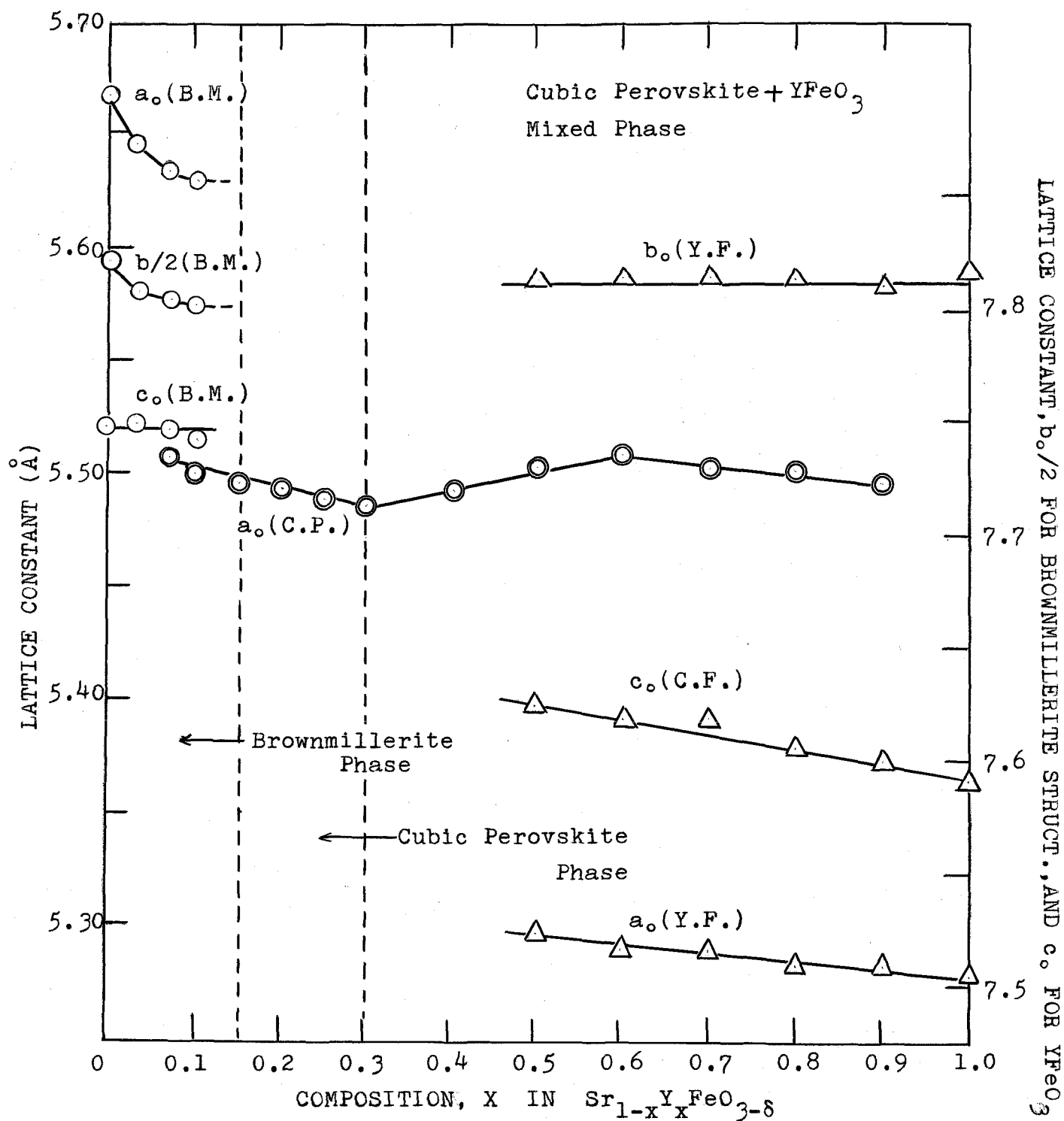


Fig. 5.2 The Lattice Constant Changes in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

* B.M.: Brownmillerite Structure.

** C.P.: Cubic Perovskite Structure.

*** Y.F.: YFeO₃ Structure.

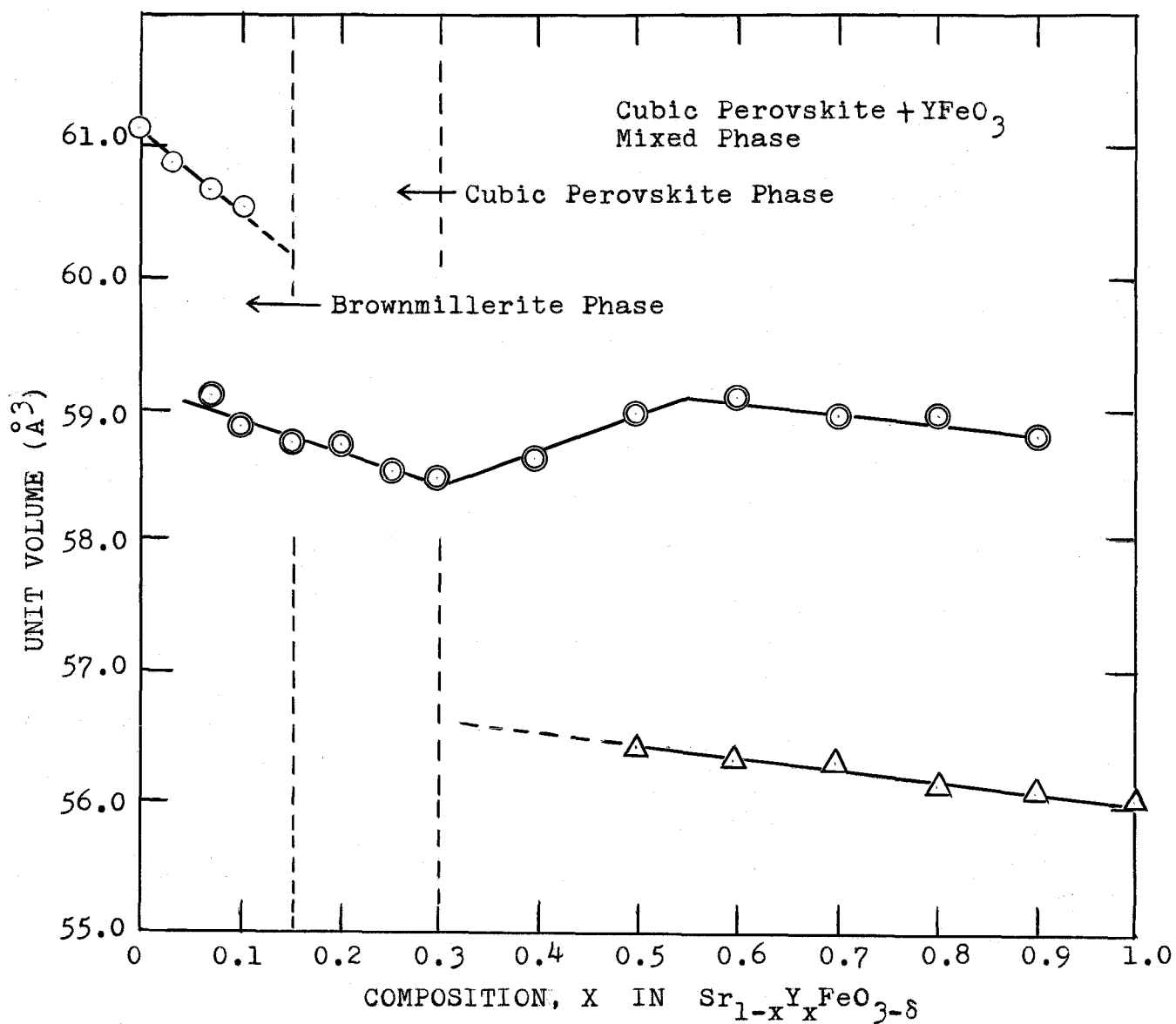


Fig. 5.3 The Unit Volume Changes in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

- Unit Volume for Brownmillerite Structure
- ⊙ Unit Volume for Cubic Perovskite Structure
- △ Unit Volume for YFeO_3 Structure

立方ペロフスカイト相の格子定数もまた、 γ 固容量の増加とともに直線的に減少する。しかし γ 固容量が30%を越え、 γFeO_3 の相が現われ始めると、増加し始め、60%を越えたと再び減少するという複雑な変化を示す。しかも $x = 0.30$ は γFeO_3 相の折出、 $x = 0.60$ は γFeO_3 の回折線が立方ペロフスカイト相のそれより強くなる組成に相当する。

$0.0 \leq x \leq 0.30$ の組成範囲でのブラウンミラーライト相の a および c 軸の収縮、また立方ペロフスカイト相の格子定数の収縮は酸素欠陥量の減少によって、静電的結合が強くなることによる格子の収縮で、これが格子定数を減少させるのであろうと考えられる。また $x = 0.30$ 以上での立方ペロフスカイト相の格子定数の増加は γFeO_3 相の出現と考え併せて、恐らく酸素欠陥の増加、さらにはA位置の陽イオン欠陥の生成などがその原因と考えられる。 $0.30 \leq x \leq 1.0$ の領域では γ 固容量の増加とともに γFeO_3 構造の c および a 軸はほぼ直線的に減少してゆくが、これは γFeO_3 相中には一部 Sr が固溶し、 γ と置換してゆくことによって格子定数は減少してゆくのであろうと理解できる。

5.3 真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ - δ 系の構造

$(1-x)\text{SrCO}_3$ 、 $x/2\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の所定の組成の混合物を 900°C 、空气中で焼成した試料をさらに真空中 ($3 \times 10^{-3}\text{mmHg}$) で 1100°C 、6時間焼成した。生成物は空气中で焼成した時の黒色とは異なり褐色を呈す。

こうして得た試料を粉末X線回折により調べた。La 固溶量の変化によってフラウンミラーライト構造から徐々に立方ペロフスカイト構造に変化してゆく様子を Fig. 5.4 に表わしてある。但し、この図において、フラウンミラーライト構造の微小ピークは省略してある。 $0 \leq x \leq 0.20$ の組成範囲においてはX線回折図形はフラウンミラーライト構造の斜方格子に従って指数づけできる。しかしながら La 固溶量が増加するに伴い、図では省略したが、弱小ピークはすぐに消滅し、比較的強いピークでも (161)、(080)、(280) のように、指数 k に大きな数を持つ面からの回折線は比較的速く消滅するのが特徴である。さらに (200) および (002)、(240) および (042)、(341) および (143) のような立方ペロフスカイト構造においてはそれぞれ (110)、(111)、(211) に相当する回折線のグループは La 固溶量の増加とともに互いに近づく傾向があり、やがて一致して立方相になる。

この時の格子定数および単位体積の変化を Table 5.2 および Fig. 5.5 に示してある。フラウンミラーライト斜方相の a 軸は La 固溶量の増加に伴って大巾に減少し、 c 軸は徐々に増加しながら互いに近づき、 $x = 0.30$ で完全に一致し、立方ペロフスカイト構造になる。立方ペロフスカイト構造の格子定数はフラウンミラーライト構造のそれと比較する都合上、 $\sqrt{2}a_0$ の値を b とプロットした。一方、 b 軸は $0 \leq x \leq 0.10$ の範囲ではほぼ一定であるが、 $0.10 \leq x \leq 0.20$ の範

Fig. 5.4 X-Ray Diffraction Patterns for the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
 Annealed in Vacuum. (CoK α Radiation with Fe Filter)

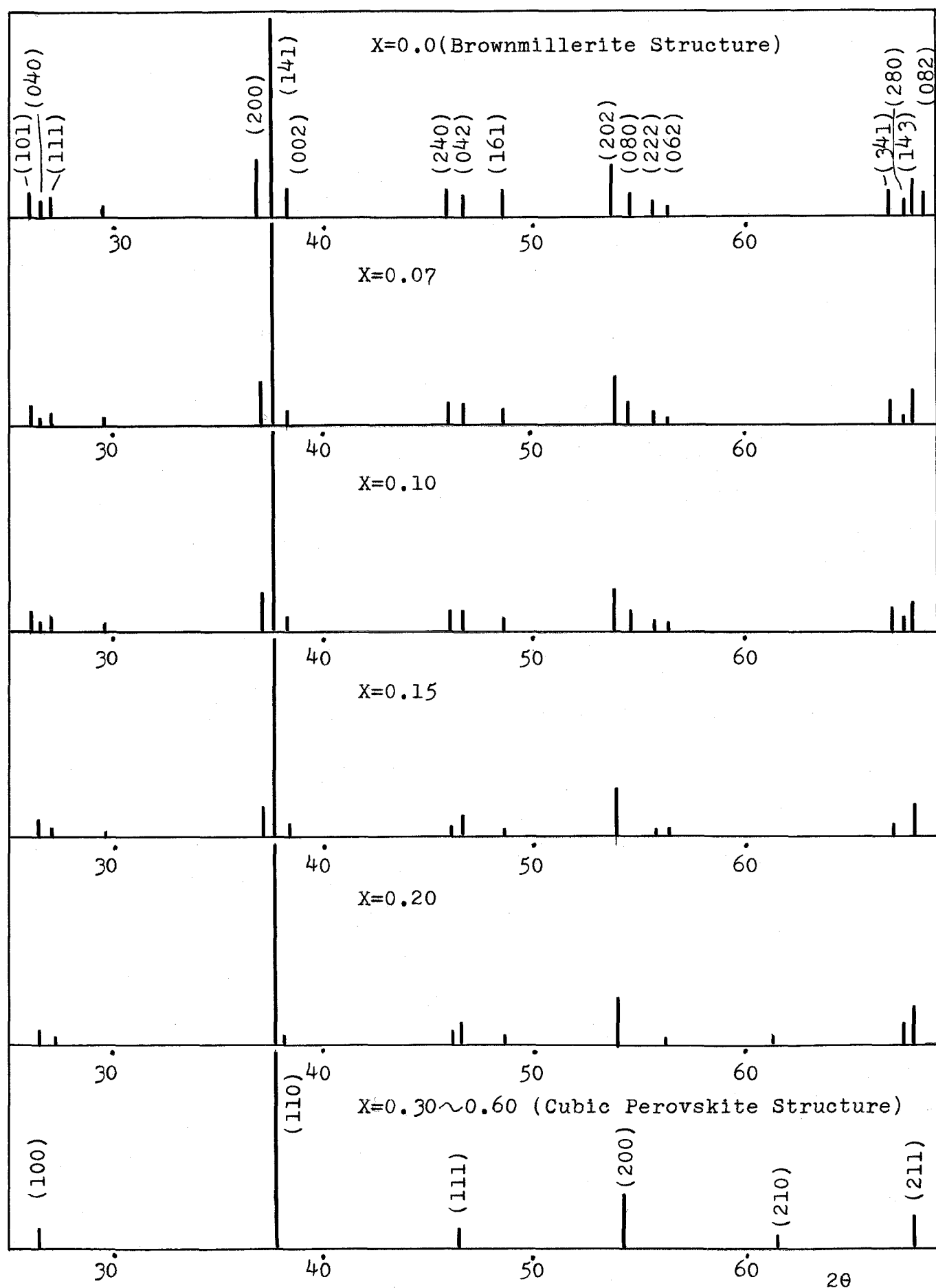


Table 5.2 Lattice Constants and Unit Volumes in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
Annealed in Vacuum.

comp.	cubic perovskite structure	brownmillerite structure			unit vol.
(x)	a_o ($2a_o$) (Å)	a_o (Å)	b_o (Å)	c_o (Å)	(Å ³)
0.0	————	5.666	15.632	5.522	61.138
0.07	————	5.645	15.635	5.531	61.020
0.10	————	5.643	15.646	5.533	61.063
0.15	————	5.618	15.749	5.521	61.061
0.20	————	5.595	15.846	5.537	61.363
0.30	3.926(5.553)	————	————	————	60.532
0.40	3.922(5.546)	————	————	————	60.310
0.50	3.920(5.543)	————	————	————	60.246
0.60	3.918(5.541)	————	————	————	60.158
0.80	3.924(5.549)	————	————	————	60.398
1.00	————	5.527	5.558	7.863	60.638

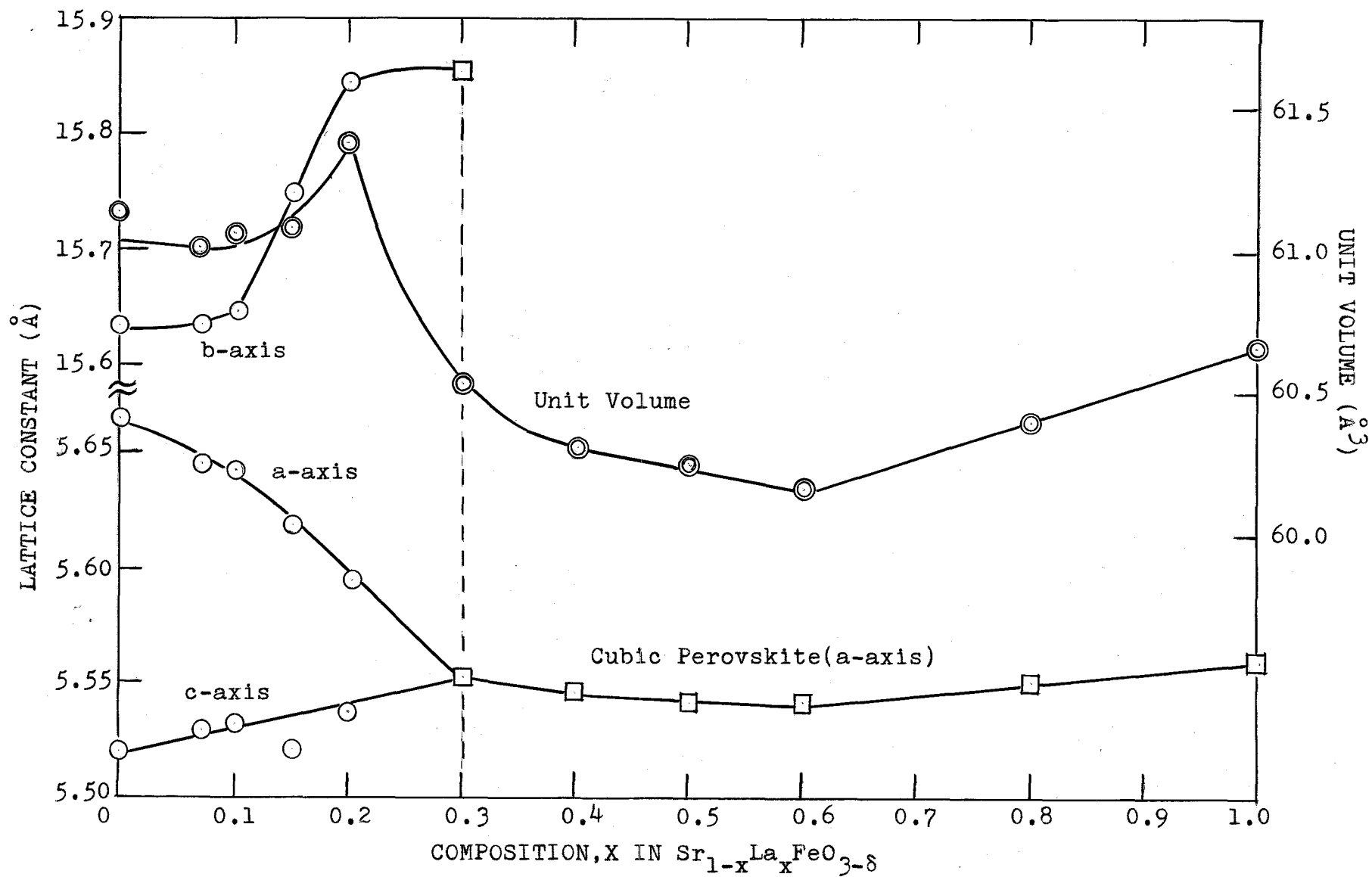


Fig. 5.5 The Lattice Constant and Unit Volume Changes in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

囲で急激に増加し、やがて一定になる。しかも $x = 0.20$ での b 軸の値 $15.85 \text{ \AA}$ は a 軸 $\times 4/\sqrt{2} = 15.94 \text{ \AA}$ とほぼ等しいことから判断して注)、 $x = 0.20$ では斜方相から立方相への変化の中間段階として生じた偽正方 (*pseudo tetragonal*) 相とみなすことができる。

$x = 0.30$ での b 軸の値は立方ペロフスカイト構造の格子定数を4倍した値である。以上のことから結局斜方相の格子定数 a, b, c は連続的に、徐々に立方相の格子定数に近づいていることが判明した。この点は前述の $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系での結果と大きく異なる点である。

$0.30 \leq x \leq 0.60$ の組成範囲では立方ペロフスカイト相が安定であり格子定数はほぼ直線的に減少してゆく。この減少は恐らく酸素空孔が La 固溶量の増加に伴って減少することにより、静電引力が強くなり、格子の収縮が起るのであろうと理解される。

$0.80 \leq x \leq 1.0$ の組成範囲では立方ペロフスカイト構造からの回折線以外に LaFeO_3 の回折線が一部観察される。しかし LaFeO_3 と立方ペロフスカイト構造の格子の大きさがほぼ等しいため、 LaFeO_3 の単一相なのか、立方ペロフスカイト相との混合相なのか判別は困難である。

組成による単位組成当りの体積 (*unit volume*) の変化も Fig. 5.5 に同時に示してあるが、その組成変化はさらに複雑である。La 固溶量の増加に伴い、先ずめすかに減少し、 $0.07 \leq x \leq 0.15$ の範囲ではほぼ一定値になり、 $x = 0.20$ までは急激に増加し、 $0.20 \leq x \leq 0.60$ まで減少、 $0.60 < x$ で再び増加し、やがて LaFeO_3 のそれに一致す

注)

ブラウンミラーライト斜方相での格子定数をそれぞれ $a_{\text{orth}},$

$b_{\text{orth}}, c_{\text{orth}}$ とし、立方ペロフスカイト相のそれを a_{cubic} とすると

$$a_{\text{orth}} \simeq c_{\text{orth}} \simeq \sqrt{2} a_{\text{cubic}} \quad \text{および} \quad b_{\text{orth}} \simeq 4 a_{\text{cubic}}$$

の関係がある。

る。

酸素欠陥量の変化によって構造変化を伴わない時、欠陥量の減少は格子を収縮させるような効果をおよぼすが、 $0.30 \leq x \leq 0.60$ の格子の収縮はまさにそれであろう。しかしながら、 $0 \leq x < 0.30$ および $0.60 \leq x$ の範囲においては前者ではフラウンミラーライト相より立方ペロフスカイト相、後者では LaFeO_3 の析出と、ともに構造変化を伴っている。したがって $x = 0.20$ および $x = 0.60$ での *unit volume* の不連続点は恐らく構造の変化によるものであろう。とすると、 $0.60 \leq x$ の範囲では立方相と LaFeO_3 相の混合相ではなくむしろ LaFeO_3 の単一相と考えた方が妥当である。

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系においても真空焼成した試料の組成による構造変化はすでに述べた $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系と比較すると、次の点で共通している。すなわち、両系とも Y、あるいは La の置換固溶によってフラウンミラーライト構造がくずれ、次いで立方ペロフスカイト相が出現する。しかもその際、斜方相の c 軸はほとんど変化せず、a 軸、b 軸は次第に変化すること、さらに置換固溶がある程度以上になると YFeO_3 あるいは LaFeO_3 の斜方相が現われる。しかし両系での違いはフラウンミラーライト相から立方ペロフスカイト相に変化し、さらに立方ペロフスカイト相より斜方オーソフェライト相に変化する際、Y 固溶系ではそれらの混合相が出現するが、La 固溶系ではこのような 2 相領域は存在せず、連続的に変化する点にある。

5.4 真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の構造変化

4.4で $(1-x)\text{SrCO}_3$ 、 $x/2\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の所定の組成の混合物を 700°C で空气中で仮焼した試料をさらに真空中 ($\sim 5 \times 10^{-3}\text{mmHg}$) で 1000°C 、5時間焼成した。

生成物は前述の $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ および $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系と同様、真空中で焼成した試料は空气中焼成試料とは異なり褐色に変化する。しかもその際、Sr量の多い時はやや黒みがかった褐色であるが、

Bi固溶量が多くなるにつれて褐色になる傾向がみられる。さらにBi量が多くなると、真空焼成のため、Biの蒸発 (vaporization) が顕著になり、後述するようにX線回折パターンも複雑化する。

Fig. 5.6 に $x = 0 \sim 0.80$ の範囲ではフラウンミラーライト構造が保たれている。しかし $x = 0.10$ で (200) 、 (002) 、 (240) 、 (202) の回折線の強度が著しく減少する。 $x = 0.20$ ではすでに立方ペロフスカイト相の生成がみられ、フラウンミラーライト相との混合相になる。しかしフラウンミラーライト相の大部分の回折線は消滅している。 $x = 0.30$ では立方ペロフスカイト構造の (100) 、 (110) 、 (211) の回折線に異常な分岐がみられる。

これは空气中焼成の際、 $x = 0.30$ でみられる異常分岐に関係があると考えられる。MacChesney et al.¹⁹⁾ は高酸素圧中で焼成した時、 $x = 0.30$ でやはり分岐を観測し、これを tetragonal distortion によるものであると結論している。しかし本研究では、空气中焼成、真空焼成試料とも正方晶系の単位格子で指数付けすることはできなかった。

$0.40 \leq x \leq 0.60$ では完全に立方ペロフスカイト単一相になる。しかし、この範囲ではすでにかなりのBiのvaporizationによって構造の乱れが激しく、他のYおよびLa固溶系での立方ペロフスカ

Fig. 5.6 X-Ray Diffraction Patterns for the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-8}$
 Annealed in Vacuum. (CoK α Radiation with Fe Filter)

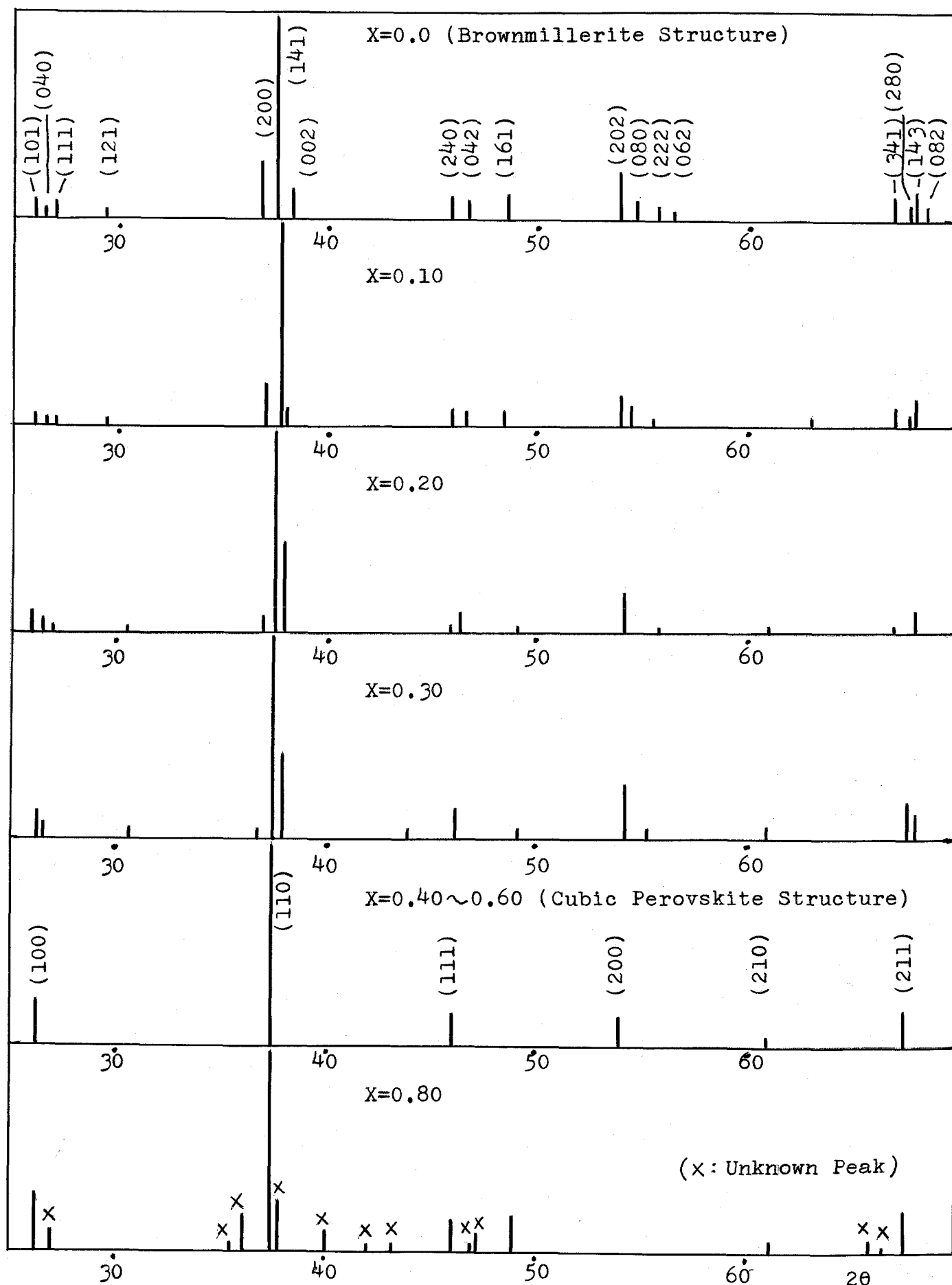


Table 5.3 Lattice Constants and Unit Volumes the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

comp.(x)	cubic perovskite struct.	brownmillerite structure			unit volume ($\text{\AA}^3$)
	$a_o(2a_o)(\text{\AA})$	$a_o(\text{\AA})$	$b_o(\text{\AA})$	$c_o(\text{\AA})$	
0.00	————	5.666	15.632	5.522	61.138
0.10	————	5.644	15.653	5.532	61.091
0.20	3.927 (5.553)	5.553	15.703	5.553	60.559
0.30	3.937 (5.567)		————		61.024
0.40	3.945 (5.579)		————		61.378
0.50	3.940 (5.572)		————		61.167
0.60	3.941 (5.574)		————		61.214
0.80	3.947 (5.582)		————		61.494

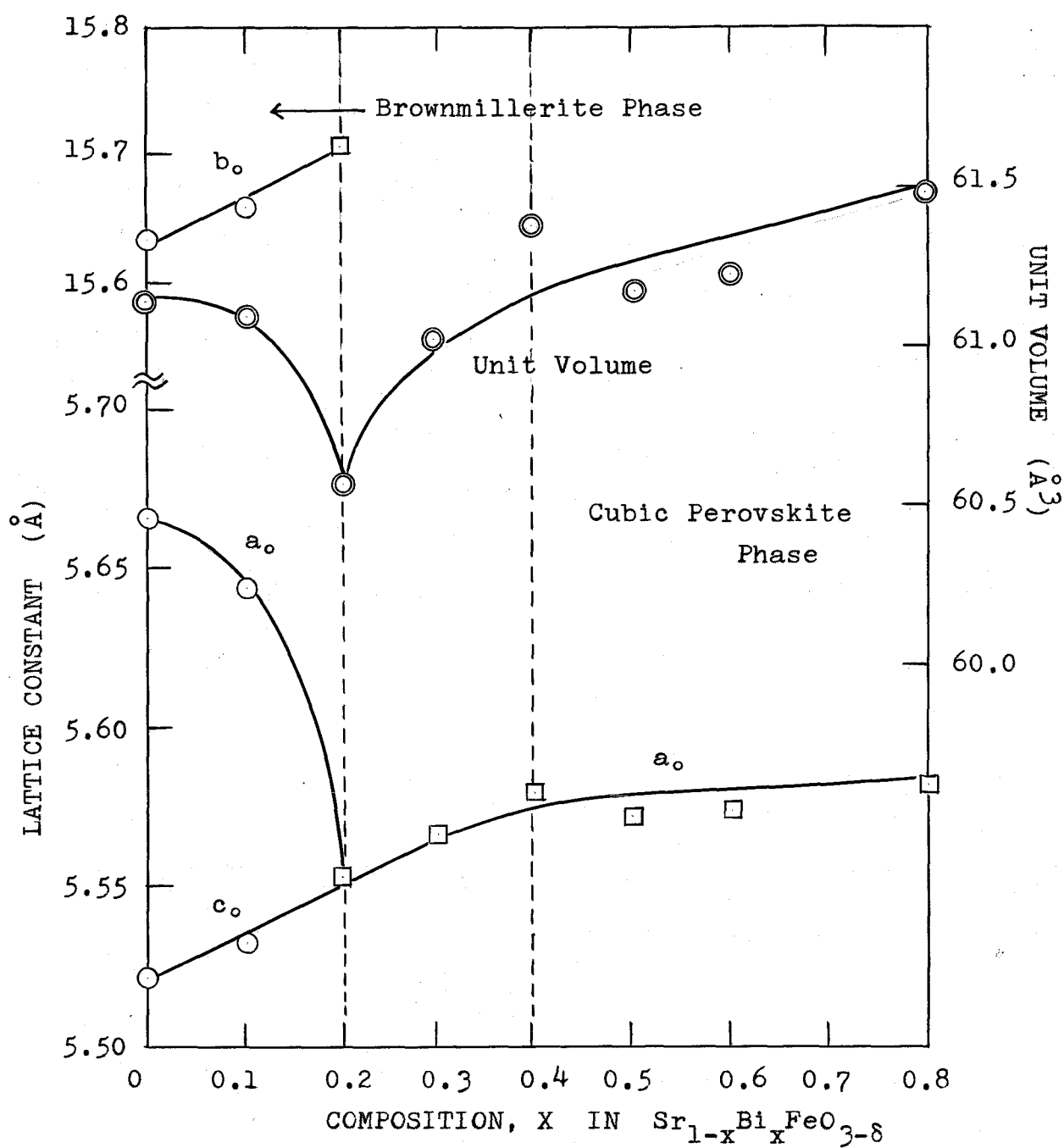


Fig. 5.7 Lattice Constant and Unit Volume Changes in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

イト相に比較して、回折線の強度は $1/2$ 以下になる。 $x=0.80$ でも立方ペロフスカイト相は存在するが、それ以外に指数のつかない回折線がかなり存在する。これも恐らく Bi の vaporization によって Bi が不足し、別の相が出現したと考えられる。この未知構造による回折線は図中で X 印をつけて区別している。

Table 5.3 および Fig. 5.7 に組成によるそれぞれの構造での格子定数の変化および単位組成当りの体積変化を示してある。それによると、 $0 \leq x \leq 0.20$ の組成範囲ではブラウンミラーライト相の b 軸および c 軸はほぼ直線的に増加するが、 a 軸は急激に減少し、 c 軸に近づく。 $x=0.20$ ではブラウンミラーライト相は存在するが回折線は弱く、ほとんど立方ペロフスカイト相の回折線と一致しているため、格子定数の決定は困難で、したがって立方ペロフスカイト相の格子定数を与えてある。また Fig. 5.7 に示した立方ペロフスカイト相の格子定数はブラウンミラーライト相のそれと比較するため、 $\sqrt{2}$ を掛けた値である (p. 75 の脚注参照)。これはまた Table 5.3 で 2 列目の () 内に示した数値である。さらに $x=0.20$ での b 軸の値は立方格子を 4 倍して求めた値である。 $x=0.20 \sim 0.40$ の範囲での c 軸は $0 \leq x \leq 0.20$ でのそれと増加する割合は同じであり、さらに $x=0.40$ 以上では増加の割合は減少するが、ほぼ直線的に増加する。

5.5 考察

4章において空气中焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{In}^{3+}$) 系で、混合原子価と酸素欠陥との関係を研究し、そこで酸素欠陥は Fe^{4+} と Fe^{3+} の混合原子価の結果として生ずるのではなく、酸素欠陥の存在自体がある程度立方ペロフスカイト構造を安定化するように働くという結論を得た。この結論の正当性を確認し、さらに発展させる目的で、この章における研究を行った。すなわち、上述の議論が正しいならば、当然4価の Fe の生成なしに、酸素欠陥の存在のみで立方ペロフスカイト構造が安定化するであろうと予想される。これはすでに述べた実験結果によって確認することができた。

$\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系では、 $0.15 \leq x \leq 0.30$ また $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系では $0.30 \leq x \leq 0.60$ および $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系でも同じく $0.30 \leq x \leq 0.60$ の範囲で立方ペロフスカイトの単一相が観測された。これらの固溶系での端成分はともにフラウンミラーライト構造の $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ と、他方は GaFeO_3 型斜方相である。この $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 中の Sr の一部を Y、La などで固溶させることにより、酸素を少しずつ導入すると、その構造変化は固溶イオンの種類にかかわらず、共通した過程を経て、斜方ペロフスカイト構造へと移行する。すなわち、固溶量 (x) の増加とともにフラウンミラーライト構造は次第にくずれ、やがて立方ペロフスカイト相が生成し、ついで斜方ペロフスカイト相になる。

また相違点は立方ペロフスカイト相が存在する固溶領域およびその格子定数は固溶イオンによって差がみられる。さらに、La、Bi 固溶系ではフラウンミラーライト相より立方ペロフスカイト相への変化は連続的であり、斜方相が酸素の導入によって少しずつその歪みを開放し、斜方相の格子定数 a および c 軸は互いに近づく。この時 a 軸は急激に減少する。また b 軸は増大して、結局それらの3軸

は立方相の格子定数に一致する。しかしながら、Y固溶系は他の2種の固溶系と異なり、ブラウンミラーライト相と立方ペロフスカイト相の間にそれらの混合相が存在し、また立方ペロフスカイト相と斜方ペロフスカイト相も常に混合相として存在する。これらの差は主として、固溶イオンの半径、厳密には端成分である斜方ペロフスカイトと $\text{SrFeO}_{2.5}$ との単位組成当りの体積 (unit volume) の差に起因するものであろうと考えられる。例へば YFeO_3 の unit volume は $\text{SrFeO}_{2.5}$ のそれより約 8.2 % 小さいが、 LaFeO_3 は約 0.8 % だけ小さい unit volume でほとんど $\text{SrFeO}_{2.5}$ と一致している。(Fig. 5.3, 5.5 参照)。しかし Bi 固溶系では上述の特徴に加えて、そのイオン半径が Y より小さいにもかかわらず立方ペロフスカイト相の安定領域が比較的広いことはおそらく Bi の vaporization によるものと理解される。

一方、立方ペロフスカイト相の格子定数は $\lambda = 0.30$ で Y 固溶系では $3.881 \text{ \AA}$ 、La 固溶系では $3.926 \text{ \AA}$ 、および Bi 固溶系で $3.937 \text{ \AA}$ と順に大きくなる傾向にある。さらに同じ $\lambda = 0.30$ での unit volume は Y および La 固溶系でそれぞれ 58.5 、 $60.5 \text{ \AA}^3$ で Y 固溶系の方が約 3.3 % 小さくなっている。また YFeO_3 と LaFeO_3 の unit volume ではそれぞれ 56.1 、 $60.6 \text{ \AA}^3$ で YFeO_3 の方が 7.4 % 小さい。したがって、 $\lambda = 0.30$ ではそれぞれの端成分の 30 % の寄与があるとして $7.4 \times 0.30 = 2.2 \%$ となり、この値は $\lambda = 0.30$ における unit volume の差にほぼ一致していることから判断して、Y 固溶系での立方ペロフスカイト相が、La 固溶系でのそれよりも小さいことは YFeO_3 および LaFeO_3 構造の影響によるものと理解される。またこの立方ペロフスカイト相では酸素欠陥が減少するにつれて、格子定数は減少する傾向がみられるが、これは酸素欠陥の減少が静電力を強め、これが格子を収縮させる原因となる。このこと

もまた第4章で得た結論と一致する。

酸素欠陥の導入によって、立方相が安定化するという現象は複酸化物においてあまり例をみないが、 ZrO_2 に CaO や MgO ³¹⁾ さらに Gd_2O_3 ¹⁷⁾ などの2価および3価の酸化物を固溶させることにより酸素欠陥が生成すると、ある組成範囲で ZrO_2 の立方相、あるいは単斜相の歪みが開放されてより対称性の高い相、 CaO や MgO 固溶の場合は立方相に転移する。この立方相は“安定化ジルコニア (stabilized zirconia)”として知られ、工業的に重要な物質である。特に高温での高いイオン伝導性は発熱体、あるいは固体電池への応用として広く研究されている。

我々はこの安定化ジルコニアと真空焼成 $Sr_{1-x}M_xFeO_{3-\delta}$ 系の間に種々の共通した現象をみることが出来る。特に γ 固溶系での立方ハロフスカイト相の安定領域は $x = 0.15 \sim 0.30$ であるが、これは $ZrO_2 - CaO$ 固溶系での立方相の安定領域と一致していることは興味深い。またこれらの真空焼成系の反応が比較的低温で、しかも焼結性が非常によいことから判断して、これらの固溶系でのイオン拡散がかなり良いと考えられるが、このことも ZrO_2 固溶系と共通した点である。

ZrO_2 固溶系は相平衡の問題および電気伝導のメカニズムの問題としては非常に詳しく研究されている反面、その酸素欠陥の無秩序性のため、欠陥構造についてはあまり知られていない現状である。したがって類似のメカニズムによって生ずると考えられるこの欠陥ハロフスカイト立方相の欠陥構造についての研究は ZrO_2 固溶系への適用をも含めて非常に意義のある研究であると考えらる。

しかしながら、今の段階で、 $Sr_{1-x}M_xFeO_{3-\delta}$ 系での欠陥構造についてX線的には何ら知見は得られなく、その局所的な原子配列についての議論は第7章でのメスバウワー効果の応用を待たねばならない

が、Y固溶系での $x = 0.15 \sim 0.30$ 、La固溶系およびBi固溶系での $x = 0.30 \sim 0.60$ で生ずる立方ペロフスカイト相はその組成範囲から判断してかなりの量の酸素が存在していると考えられるがこれはペロフスカイトの理想構造の酸素6配位よりも低い配位をとるFeの存在を暗示している。

第6章 空气中焼成 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系および $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系 における新相の生成

6.1 緒言

前章で、真空焼成して得た $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$) 系における酸素欠陥量と構造の変化を研究し、その結果、 $x = 0.0$ でのブラウンミラーライト相 $\text{SrFeO}_{2.5}$ に酸素が過剰に入り込むことによって、この構造はくずれ、新たに、Y固溶系で、 $x = 0.15 \sim 0.30$ 、La および Bi 固溶系では $x = 0.30 \sim 0.60$ の組成範囲で立方ペロフスカイト相が生成することが解った。筆者はこの点に興味を持ち、この結果を発展させ、さらにペロフスカイト構造とブラウンミラーライト構造との関係について詳しく追求し、酸素欠陥の持つ役割を解明せんとして、本章での研究を行った。

$\text{CaFeO}_{2.5}$ は $\text{SrFeO}_{2.5}$ と同形でブラウンミラーライト構造をとるが、それと異なり、空气中焼成によって、この相は容易にブラウンミラーライト構造になる。したがって、前章での考察がこの相にも適用できるならば、Caの一部をYあるいはLaで置換固溶することによって酸素を導入してゆくとブラウンミラーライト構造はくずれ、立方ペロフスカイト構造を持つ相が出現するはずである。これを確かめるため、本章では空气中焼成 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系を送り研究した。

また一方、今までの議論は全て、 $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}\text{O}_{2.5}$ 型酸化物で、 A^{2+} のイオン位置を他の3価イオンで置換固溶することにより、

$\text{A}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}\text{BO}_{2.5+x/2}$ の組成で示されるように、酸素含量を固溶イオンによって制御してきたが、このことはB位置を適当なイオンで固溶することによっても実現できるはずである。この場合、例えば、 $\text{A}^{2+}\text{B}_{1-x}^{3+}\text{B}_x^{4+}\text{O}_{2.5+x/2}$ などが考えられる。この他、 $\text{A}^{2+}\text{B}_{1-x}^{3+}\text{B}_x^{5+}\text{O}_{3-\delta}$

が考えられるが、これに関してはすでに $BaFe^{3+}O_{2.5} - BaFe_{0.5}^{3+}Ta_{0.5}^{5+}O_3$ および Ta^{5+} を Nb^{5+} に変えた固溶系について、Galasso et al⁴⁾ によって試みられている。本研究では $CaFeO_{2.5}$ の Fe の一部を Ti で置換固溶した $CaFe_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ 系について、その酸素量と構造の関係を調べ、今までの議論がこの系にどの程度適用できるのかを調べた結果を以下に報告する。

6. 2 空气中焼成 $Ca_{1-x}Ti_xFeO_{3-\delta}$ 系における構造変化

出発原料として $CaCO_3$ 、 Y_2O_3 、 Fe_2O_3 を用い、所定の組成になるように秤り、湿式混合、 $110^\circ C$ で乾燥した後、 $900^\circ C$ で仮焼しさらに $1000 \sim 1250^\circ C$ の温度範囲で空气中焼成した。冷却は全て air quench した。こうして得た試料を X 線回折によって構造変化を調べた。

焼成試料は $x = 0.20$ まで、ゆずかに褐色がかっているが、 $x = 0.20$ 以上では黒色となり、Fe の混合原子価の存在を暗示している。なお $1200^\circ C$ 以上での焼成試料は非常に堅く焼結されるのがこの系の特徴である。

得られた生成物の X 線回折によるデータは Table 6.1 に示す。まず 5% の Y を固溶させた試料は $900^\circ C \sim 1200^\circ C$ の焼成温度で、ほぼ完全なフラウンミラーライト相であるが、 $900^\circ C$ 焼成試料ですでに (231) 、 (241) 、 (170) 、 (232) 、 (261) 、 (311) の微少回折線の消滅がみられる。さらに $1100^\circ C$ 焼成試料では (131) 、 (151) 、 (072) 、 $1200^\circ C$ 焼成で (111) 、 (251) 、 (252) 、 (133) などの比較的強い回折線が消滅する。しかし焼成温度が高くなっても消滅しない回折線の強度および線巾に変化がみられないことから判断して、上記の回折線の消滅は Y 固溶によるフラウンミラーライト構造の乱れに起因すると推定される。

Table 6.1 The Solid State Reaction in the System
 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Air.

comp.(x)	temperature	time	structure	remarks
0.00	1st. 1000 °C 2nd. 1100 °C	5hr 5hr	B.M.(I) $a_0=5.600\text{\AA}$ $b_0=14.795$ $c_0=5.485$	ref. $a_0=5.559\text{\AA}$ 42) $b_0=14.771$ $c_0=5.427$
0.05	1st. 900 °C 2nd. 1100 °C 3rd. 1200 °C	5hr 14hr 7hr	B.M.(I) B.M.(I) $a_0=5.580\text{\AA}$ $b_0=14.717$ $c_0=5.426$ B.M.(I) $a_0=5.587\text{\AA}$ $b_0=14.683$ $c_0=5.543$	
0.10	1st. 900 °C 2nd. 1100 °C 3rd. 1200 °C	5hr 16hr 7hr	B.M.(I) + YFeO_3 (trace) B.M.(I) + YFeO_3 (trace) B.M.(I) $a_0=5.589\text{\AA}$ $b_0=14.683$ $c_0=5.441$	new peaks at $d=2.525,$ $1.598\text{\AA}$
0.15	1st. 900 °C 2nd. 1100 °C 3rd. 1200 °C 4th. 1250 °C	5hr 15hr 14hr 5hr	B.M.(I) + YFeO_3 + B.M.(II)(trace) B.M.(I) $a_0=5.551\text{\AA}$ $b_0=14.900$ $c_0=5.445$ B.M.(I) $a_0=5.551\text{\AA}$ $b_0=14.933$ $c_0=5.446$	(101), (200), (202): line broadening
0.20	1st. 900 °C 2nd. 1100 °C 3rd. 1200 °C 4th. 1250 °C	5hr 16hr 14hr 5hr	B.M.(I) + YFeO_3 (trace) + B.M.(II)(trace) B.M.(II) $a_0=11.112\text{\AA}$ $b_0=14.970$ $c_0=5.414$ B.M.(II) $a_0=11.060\text{\AA}$ $b_0=14.941$ $c_0=5.433$	$a_0\text{B.M. (II)} =$ $2 \times a_0\text{B.M. (I)}$
0.25	1st. 900 °C 2nd. 1100 °C 3rd. 1200 °C 4th. 1250 °C	5hr 18hr 20hr 14hr	B.M.(I) + YFeO_3 B.M.(II) $a_0=11.074\text{\AA}$ $b_0=14.934$ $c_0=5.430$ + YFeO_3 B.M.(II) $a_0=11.060\text{\AA}$ $b_0=14.916$ $c_0=5.426$	equal quantity of both phase unknown peak; $d=3.086, 2.172\text{\AA}$ (very weak)

(Continued)

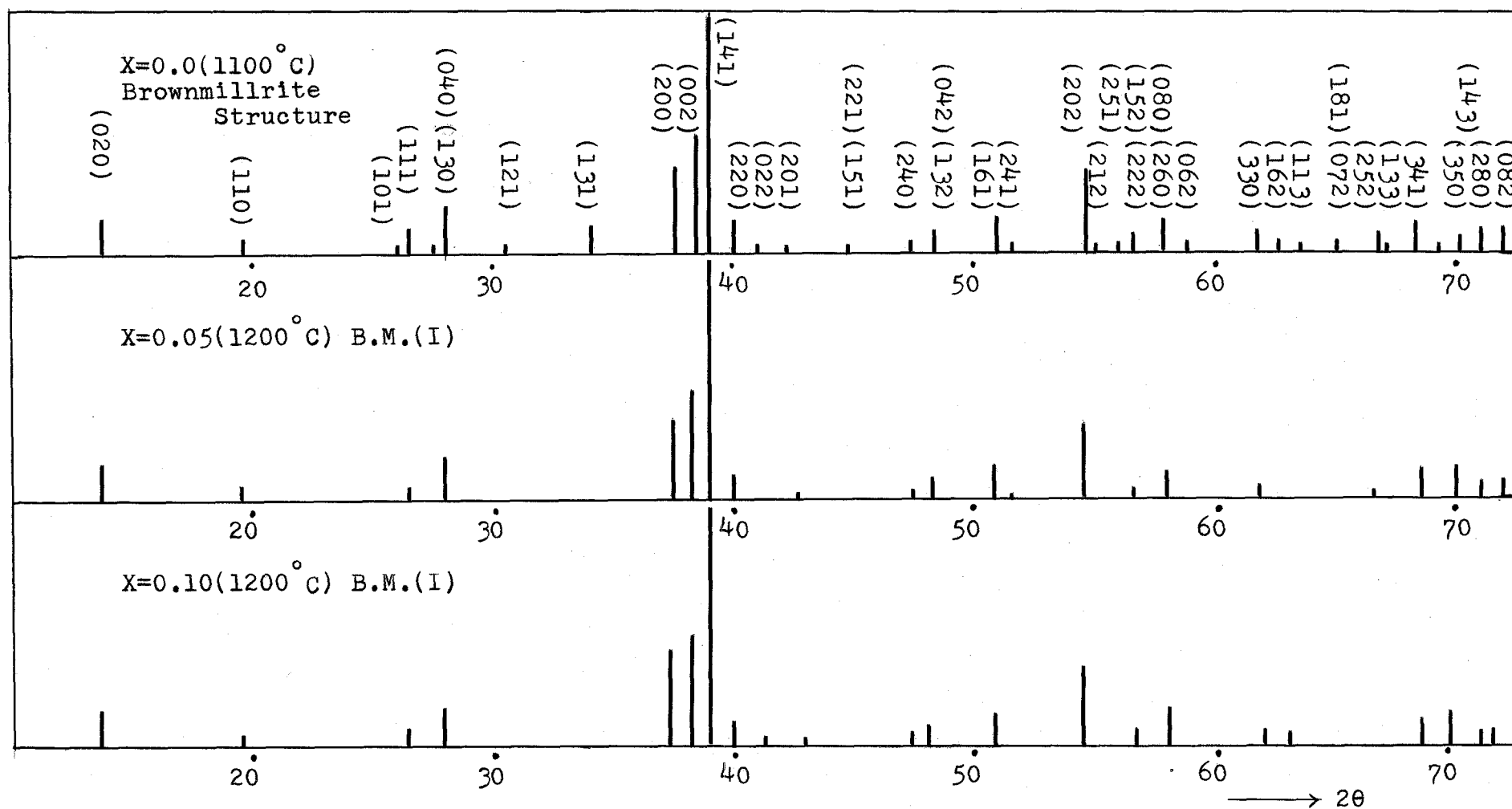
comp.(x)	temperature	time	structure	remarks
0.30	1st. 900 °C	5hr	B.M.(II) $a_o=11.045\text{\AA}$	
	2nd. 1100 °C	21hr	+ $b_o=14.839$	
	3rd. 1200 °C		$c_o=5.437$	
	4th. 1250 °C	14hr	YFeO ₃ (trace) B.M.(II) $a_o=11.045\text{\AA}$ $b_o=14.925$ $c_o=5.426$	
0.40	1st. 900 °C	6hr	B.M.(II) YFeO ₃	
	2nd. 1100 °C	15hr		
	3rd. 1250 °C	16hr		
0.50	1st. 900 °C	6hr	YFeO ₃ $a_o=5.278\text{\AA}$	equal quantity of both phases
	2nd. 1100 °C	23hr	+ $b_o=5.587$	
	3rd. 1200 °C	13hr	$c_o=7.583$ B.M.(II)	
0.60	1st. 1000 °C	8hr	YFeO ₃ $a_o=5.281\text{\AA}$	
	2nd. 1200 °C	16hr	+ $b_o=5.572$ $c_o=7.586$ B.M.(II)(trace)	
0.80	1st. 1000 °C	8hr	YFeO ₃ $a_o=5.275\text{\AA}$	
	2nd. 1200 °C		+ $b_o=5.565$ $c_o=7.577$ B.M.(II)(trace)	
1.00	1st. 1100 °C	12hr	YFeO ₃ $a_o=5.279\text{\AA}$	ref. $a_o=5.283\text{\AA}$ 35) $b_o=5.592$ $c_o=7.603$
	2nd. 1150 °C	25hr		
	3rd. 1300 °C	8hr		

* B.M.(I); Brownmillerite structure(I)

** B.M.(II); Brownmillerite structure(II)

*** Lattice parameters were determined using CoK α radiation
with Fe filter.

Fig. 6.1 X-Ray Diffraction Patterns in the System $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
 Annealed at 1200–1250°C in Air
 (CoK α Radiation with Fe Filter)



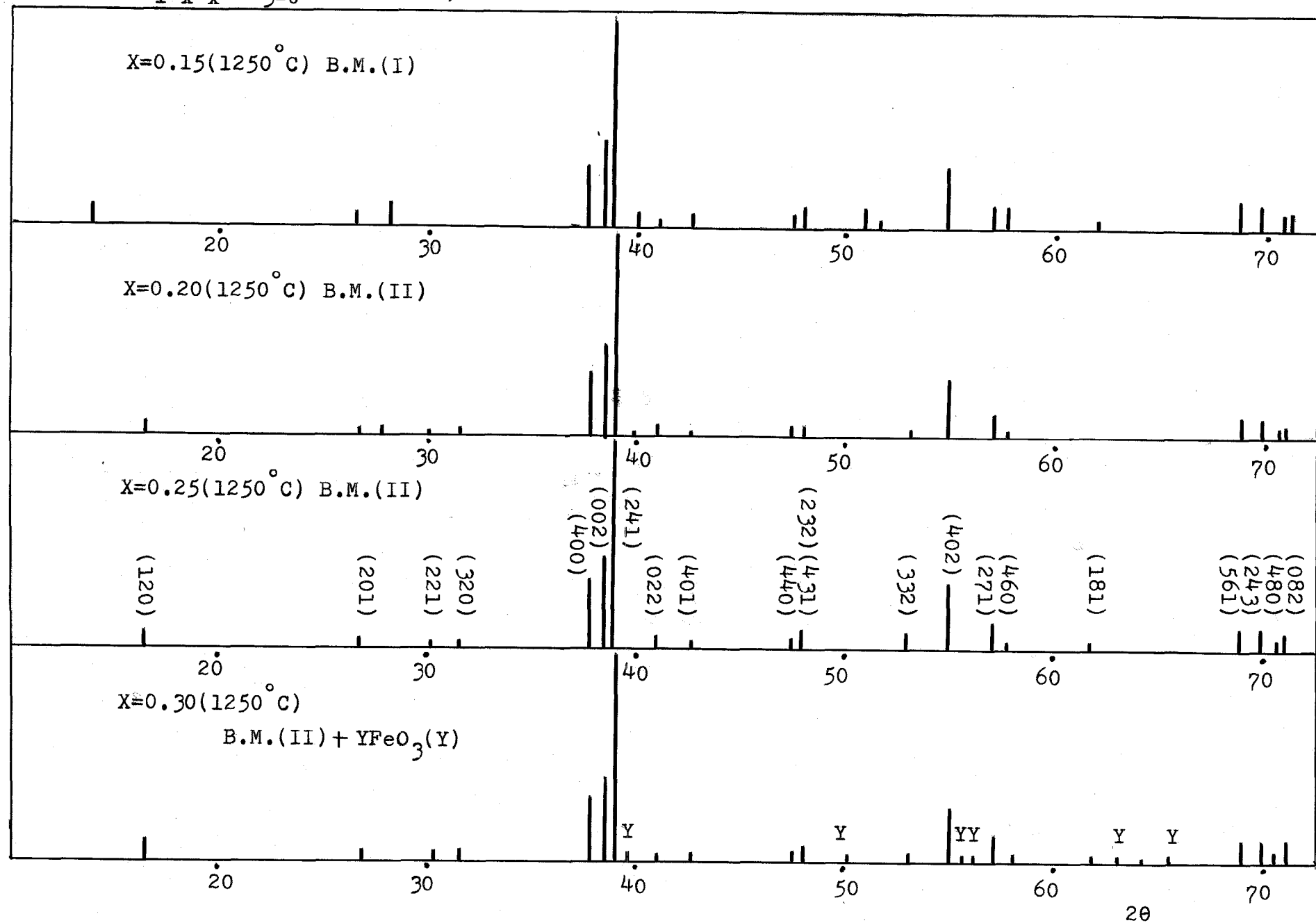
$\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (Continued, II)

$X=0.15(1250^\circ\text{C})$ B.M.(I)

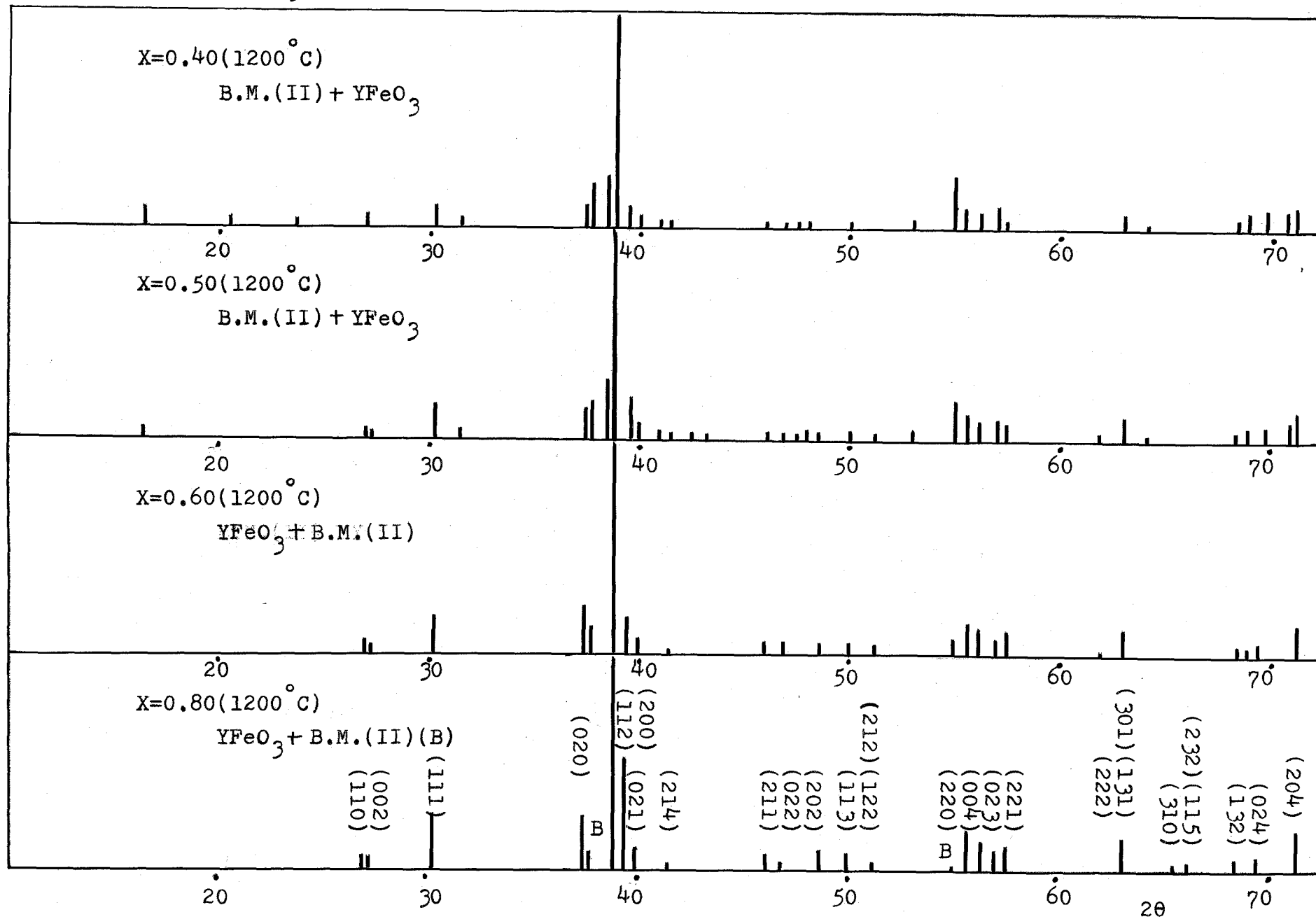
$X=0.20(1250^\circ\text{C})$ B.M.(II)

$X=0.25(1250^\circ\text{C})$ B.M.(II)

$X=0.30(1250^\circ\text{C})$
B.M.(II) + $\text{YFeO}_3(\text{Y})$



$\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (Continued, III)



$x = 0.10$ では $900^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 焼成で、微量の YFeO_3 の析出と、さらにフラウンミラーライト構造での一部の回折線の消滅が起る。しかし、 1200°C ではフラウンミラーライト単一相になる。

$x = 0.20 \sim 0.25$ の組成範囲で、 $900^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ で焼成するとやはりフラウンミラーライトと YFeO_3 の混合相が得られるが、 $1200^{\circ}\text{C} \sim 1250^{\circ}\text{C}$ で焼成すると YFeO_3 の回折線は完全に消えて、フラウンミラーライト構造に類似の X 線回折パターンが得られるが、かなりの回折線が消滅していて、それに代わり、 $d = 6.271, 3.295, 2.003, 1.581 \text{ \AA}$ の位置に新しい回折線が生じてくる。この回折線はフラウンミラーライト構造にもとずいての指数づけはできなかった。また一方、 1200°C で焼成した時のそれぞれの構造の最強ピークに対する回折線の強度を組成に対してプロットすると Fig. 6.2 のようになる。この図から明らかのようにフラウンミラーライト構造にあける $(040), (161), (020)$ の回折線は Y 固溶量の増加とともに減少し、 $x = 0.15$ 以上で完全に消滅する。また同構造の $(002), (200), (202)$ の回折線は $x = 0.15$ まで一旦急激に減少し、 $x = 0.20$ 以上 0.30 までの組成範囲で再び増加することから判断して、この組成範囲で新しい相が生成していると結論できる。この新しい相を含めて、この固溶系全体の相図 (phase diagram) を Fig. 6.3 に示す。すなわち、この新相は上記の $0.20 \leq x \leq 0.25$ の組成範囲および 1200°C 以上の温度で安定であることが解る。また I/I_{max} の関係が $x = 0.25$ で極大になっていることから、この相の組成は $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_{3-\delta}$ で表わされる組成式を拵う。そこで引續いてこの相の指数づけを試みたところ、結局斜方晶系で b および c 軸を従来のフラウンミラーライト構造と同じように選び、 a 軸を 2 倍の値を持つ格子とすると、新しい回折線 $d = 6.271, 3.295, 2.003, 1.581 \text{ \AA}$ に対して、それぞれ $(120), (320), (332), (561)$ と指数づけできた。こうして得

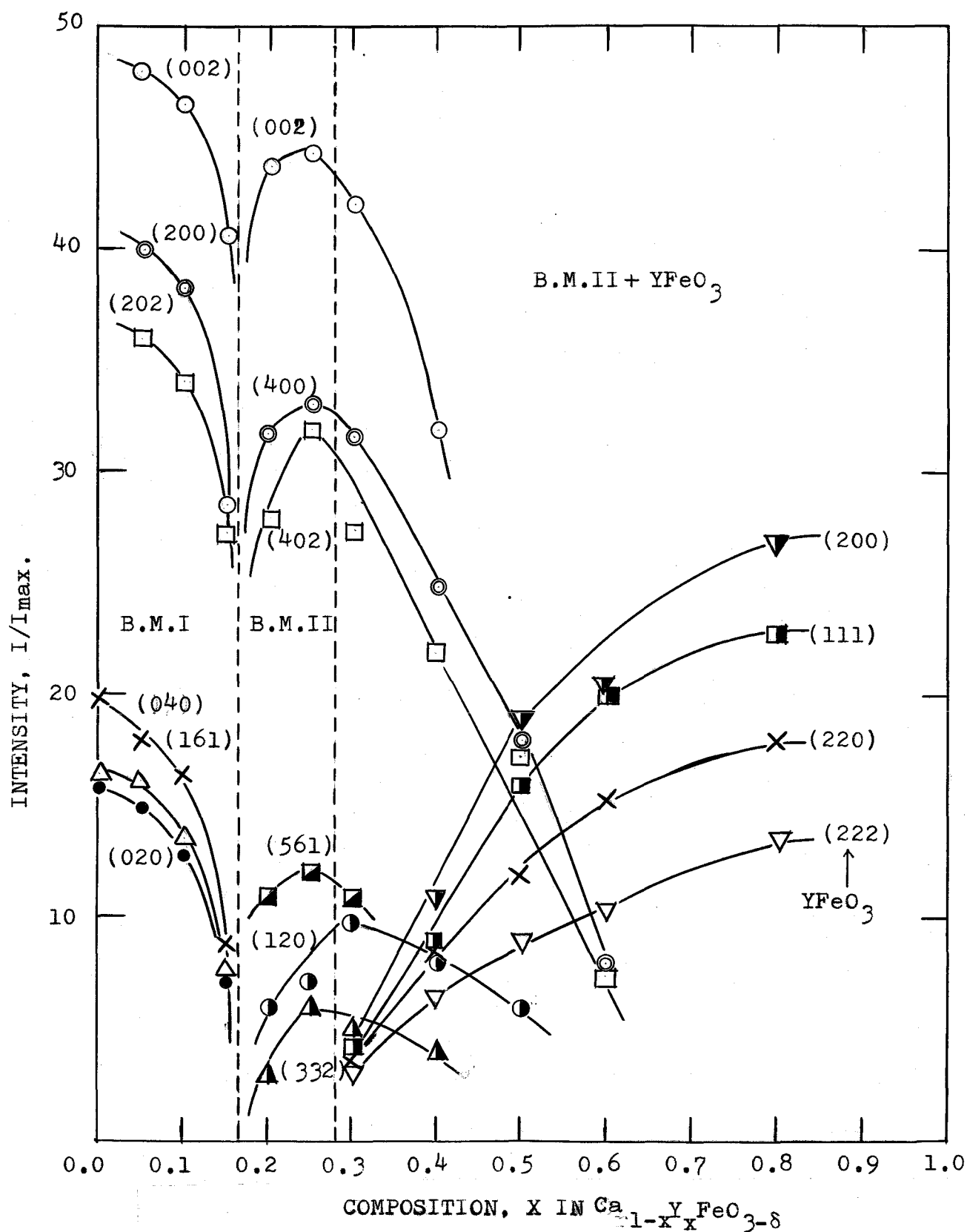


Fig. 6.2 X-Ray Diffraction Peak Intensity Changes in the System $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Air.

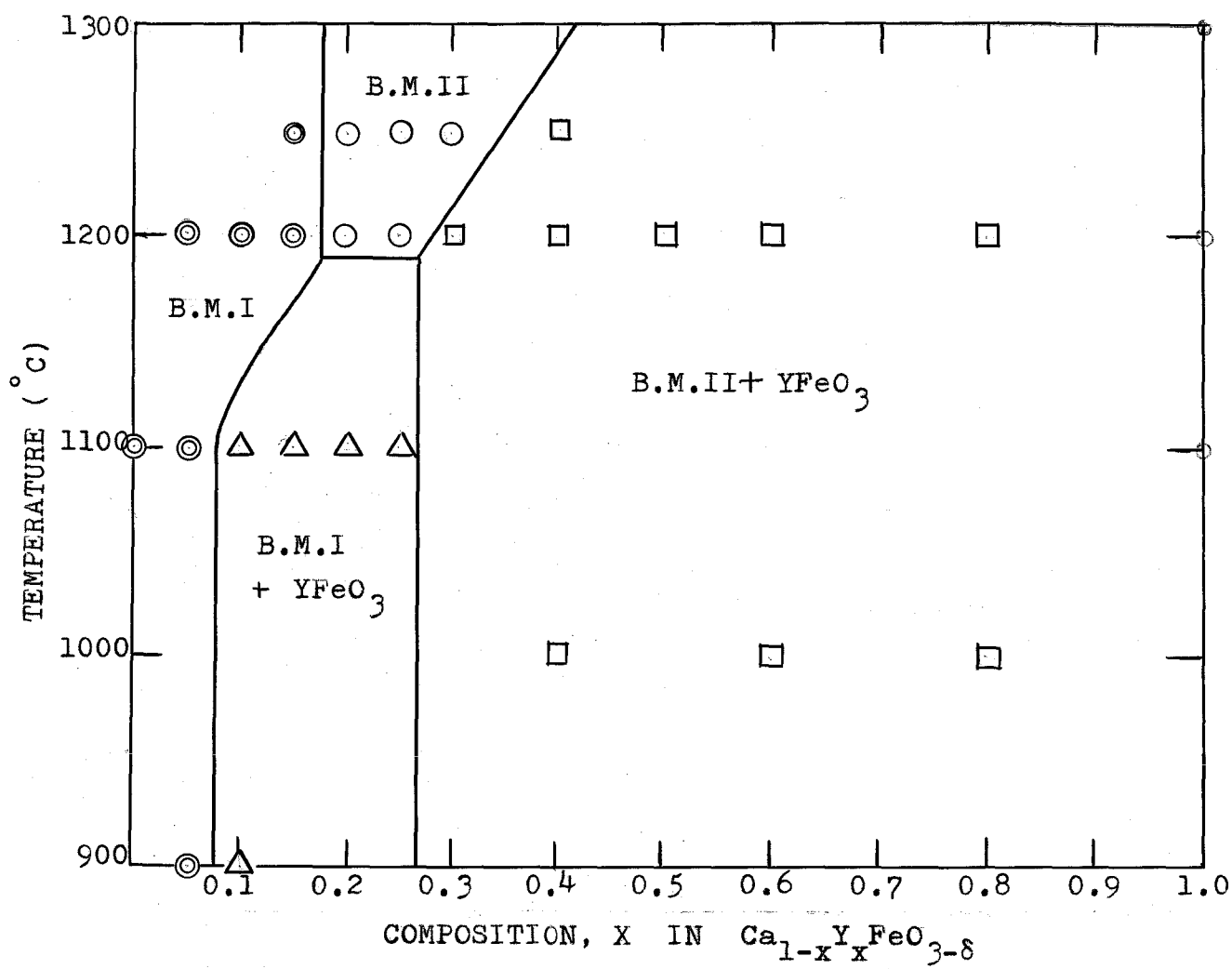


Fig. 6.3 Phase Diagram in the System $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
Annealed in Air.

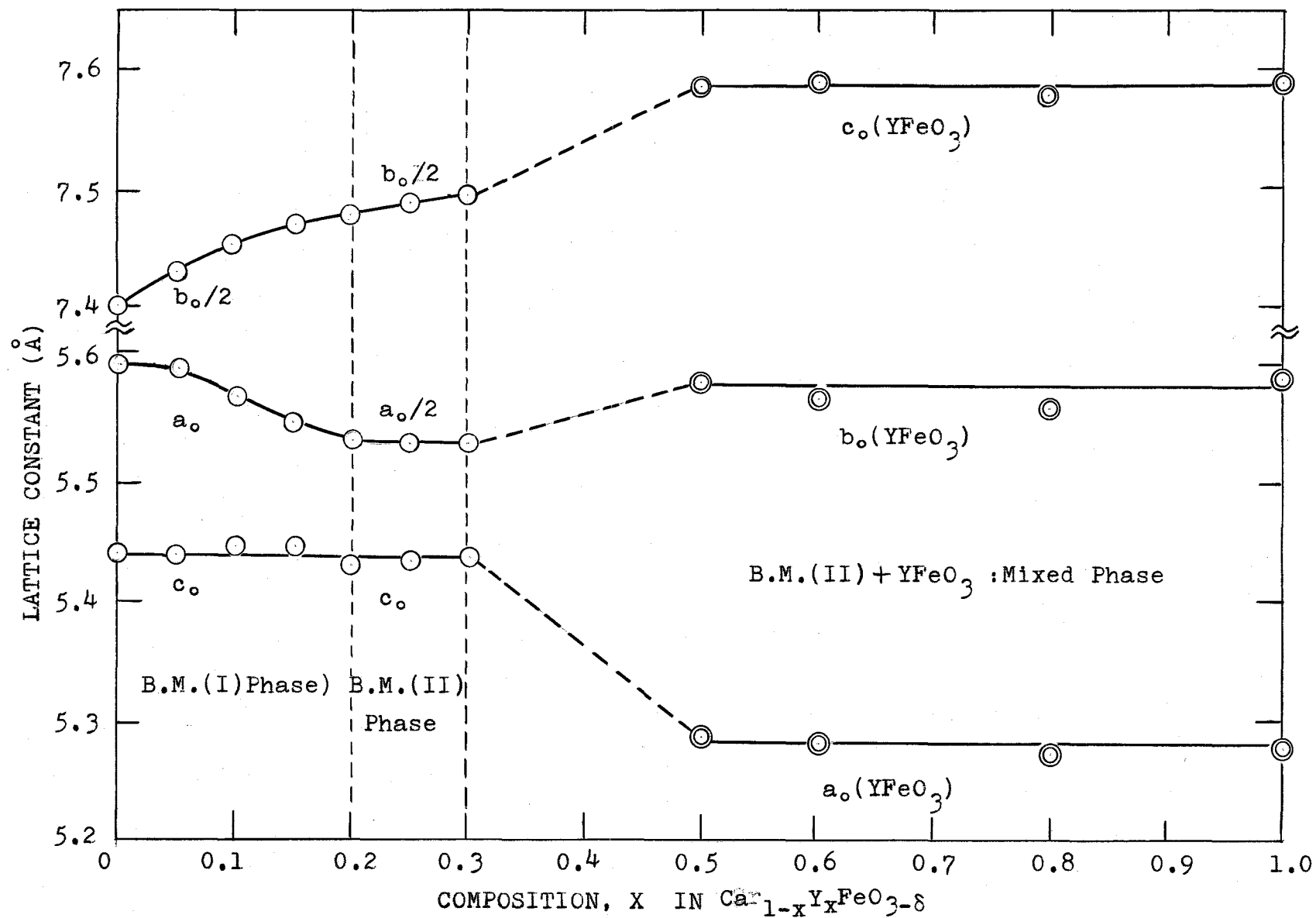


Fig. 6.4 Lattice Constants in the System $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Air.

られた格子定数は $\chi = 0.25$ で、 $a_0 = 11.060 \text{ \AA}$ 、 $b_0 = 14.916 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 5.426 \text{ \AA}$ となり、この値を用いて計算した d 値と実測値は Table 6.2 に与えてある。また (082) 以上の高次の回折線については 2θ で 120° ($\text{Cu K}\alpha$ 線使用) まで調べたが非常に弱い回折線が数本観測されたにすぎず、この表では省略した。この際、 $d = 3.086 \text{ \AA}$ および $2.172 \text{ \AA}$ の微小ピークについては指数づけできなかった。この相の構造は上記の格子定数および回折パターンから判断して非常にフラウンミラーライト構造に近いと考えられる。したがって、我々はこの相をフラウンミラーライト II 構造 (B.M. II) と呼び、従来のそれをフラウンミラーライト I (B.M. I) として区別する。さらに B.M. II と B.M. I の関係をもう少し詳しく調べてみよう。

B.M. I 相が γ の置換固溶体によって一部回折線の消滅をともなうて、B.M. II 相になるが、この時の消滅線を詳しく調べると一定の規則に従って消滅していることが解る。すなわち、B.M. II 相で消滅する B.M. I 相の比較的強い回折線は指数 (hkl) において、 $h = l = 1$ または 2 であるような指数の場合に着るしい。これに属する回折線を列挙すると (020)、(111)、(131)、(151)、(161)、(212)、(222)、(252) などである。しかし最強ピークである (141)、および (181) は例外で B.M. II 相でも消えずに残ってくる。この中特に k が奇数の時消滅は早く、 γ 固溶量が比較的少ない時でも容易に消滅する。しかし k が偶数の時、 γ が固溶するにつれて次第に弱くなるが、B.M. I 構造が保たれている間は存在するが B.M. II 構造になると完全に消滅する。その他、上記以外の回折線で h が奇数を持つ場合にも消滅しやすい。これには (162)、(113)、(133)、(330)、(350) などが相当する。

これらの結果から判断して、 $\text{CaFeO}_{2.5}$ に γ が固溶し、過剰の酸素が導入されるにつれて、 b 軸および a 軸方向に配列の乱れが生ず

Table 6.2 X-Ray Diffraction Data for the $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_{3-\delta}$
(Brownmillerite-II Type Structure) Annealed
at 1250°C in Air.

$d_{\text{obs.}}$	$I/I_{\text{max.}}$	$1/d_{\text{obs.}}^2$	$1/d_{\text{calc.}}^2$	hkl
6.233	7	0.0257	0.0261	120
3.867	3	0.0669	0.0667	201
3.428	3	0.0851	0.0847	221
3.925	4	0.0921	0.0916	320
2.765	33	0.1308	0.1309	400
2.713	44	0.1359	0.1359	002
2.686	1100	0.1386	0.1385	241
2.554	6	0.1533	0.1538	022
2.457	4	0.1657	0.1649	401
2.221	6	0.2027	0.2027	440
2.197	8	0.2072	0.2090	232
			0.2053	431
2.003	6	0.2493	0.2499	332
1.937	32	0.2665	0.2668	402
1.8690	13	0.2864	0.2867	271
1.8508	3	0.2919	0.2925	460
1.7431	2	0.3291	0.3294	181
1.5812	12	0.4000	0.4000	561
1.5624	12	0.4097	0.4103	243
1.5460	6	0.4184	0.4182	480
1.5384	8	0.4225	0.4232	082

remarks

1. $\text{CoK}\alpha$ radiation with Fe filter.
2. The lattice constant, $a_0=11.060\text{\AA}$, $b_0=14.916\text{\AA}$,
 $c_0=5.426\text{\AA}$.
3. Unknown peaks; $d=3.086$, $2.172\text{\AA}$.

ると考えられる。すなわち、ブラウンミラーライト構造において、 b 軸に垂直な方向に四面体位置および八面体位置の層が広がり、 b 軸方向に交互に配列している (Fig. 1.2)。この四面体位置が酸素の固溶によって乱れ、別の配位に再配列することによって生じた相であると理解される。またこの四面体の層の厚さは約 $6.9 \text{ \AA}$ で、八面体の層の厚さは約 $7.9 \text{ \AA}$ で、八面体の層の方が約 $1 \text{ \AA}$ ほど厚い。Fig. 6.4 に 1200°C 焼成試料の組成による格子定数の変化を与えてあるが、それによるとブラウンミラーライト I 構造での b 軸は γ 固溶量の増加につれて、増加しているが、これは 4 配位の位置に酸素が固溶してゆくことによる増加であると理解できる。また c 軸はほとんど一定であるが a 軸はかなり減少することが観察された。これらの結果は第 5 章での真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \gamma, \text{La}, \text{Bi}$) 系の結果と一致している。

$x = 0.30$ 以上では B.M. II 相に代わって、 γFeO_3 の回折線が次第に強くなる (Fig. 6.1)。 $x = 0.50$ で両相の回折線の強度は等しくなり、 $x = 0.60$ で強度関係は逆転し、 γFeO_3 による回折線の方が強くなる。しかし、B.M. II 相のそれは $x = 0.90$ まで完全に消滅しない。

これらの 1200°C 焼成試料の X 線回折パターンの組成による変化の様子は Fig. 6.1 にまとめて与えてある。

粉末 X 線回折より得られる構造に関する知見は限られ、さらに詳細な研究については単結晶を用いての構造解析に任ねなければならないが、筆者がここで強調したいことは緒言において予想したような立方ペロフスカイト相の生成はみられなかったが少なくともブラウンミラーライト構造中の 4 配位の位置が酸素の導入によって、6 配位により近づいた状態で新しい相を形成し、しかもこの相は斜方相における歪みをかなり開放して立方ペロフスカイトに近い相であるという点である。

6.3 空气中焼成 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系における構造変化

CaCO_3 、 $(1-x)/2 \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $x\text{TiO}_2$ の割合の混合原料を 900°C 、 1000°C で仮焼した後 $1100^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度範囲で空气中焼成し、*air quench* して得た試料を $\text{CoK}\alpha$ 線を用いての粉末 X 線回折を行って、この系での構造変化を調べた。

試料は 1100°C 焼成で、Ti 固溶量が少い時、褐色を呈すが、Ti 量が多くなると暗褐色もしくは黒褐色を呈するようになる。また、 1200°C 焼成試料では Ti 固溶量が少い時暗褐色であるが、それが多くなると黒色になる。このように焼成温度が高くなるにつれて、また Ti 固溶量が多くなるにつれて黒褐色から黒色に変わることが観察された。焼結性は比較的良好であるが、焼結体の硬さは $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系のそれほどではない。しかも Ti 量が多くなるにつれて、反応速度および、焼結速度は遅くなる傾向がある。固体反応によって得た試料の構造および格子定数の値を Table 6.3 にまとめている。また 1200°C で焼成した時の X 線回折パターンの Ti 固溶量による変化を Fig. 6.5 に示す。以下この系における構造変化の特徴について述べる。

$x = 0.05$ ではフラウンミラーライト構造が保たれているが、一部の回折線の消滅が観察された。例へば 1100°C 焼成試料では (241)、(181)、(072)、(133)、(262) などの弱小ピークの消滅、さらに (201)、(151)、(221)、(212)、(113)、(252) のような回折線が消滅する。今列挙したピークは $x = 0.05$ の組成での例であるが、これと同じ傾向が $x = 0.20$ までの範囲で観察されている (Fig. 6.5)。この中、フラウンミラーライト構造で比較的強い回折線の消滅は $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系におけるフラウンミラーライト(I)相の消滅ピークを分類して得られた結果である、 $h = l = 1$ または 2 を持

Table 6.3 The Solid State Reactions in the System

 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ Annealed in Air.

comp.(x)	temp.	time	structure of product	remarks
0.00	1100 °C	5hr	brownmillerite phase. $a_o = 5.600\text{\AA}$ $b_o = 14.795$ $c_o = 5.438$	ref. 42) $a_o = 5.598\text{\AA}$ $b_o = 14.754$ $c_o = 5.427$
0.05	1100 °C	15hr	brownmillerite phase. $a_o = 5.584\text{\AA}$ $b_o = 14.798$ $c_o = 5.542$	brown
	1200 °C	14hr	brownmillerite phase. $a_o = 5.579\text{\AA}$ $b_o = 14.789$ $c_o = 5.423$	dark brown
0.10	1100 °C	15hr	brownmillerite + X-phase phase $a_o = 5.582\text{\AA}$ $a_o = 5.422\text{\AA}$ $b_o = 14.800$ $b_o = 5.518$ $c_o = 5.422$ $c_o = 7.430$	dark brown
	1200 °C	14hr	brownmillerite + X-phase phase $a_o = 5.572\text{\AA}$ $a_o = 5.433\text{\AA}$ $b_o = 14.843$ $b_o = 5.533\text{\AA}$ $c_o = 5.433$ $c_o = 7.447$	black brown
0.15	1100 °C	15hr	brownmillerite + X-phase phase $a_o = 5.584\text{\AA}$ $a_o = 5.424\text{\AA}$ $b_o = 14.818$ $b_o = 5.534$ $c_o = 5.434$ $c_o = 7.439$	dark brown, equal quantity of both phases
	1200 °C	14hr	brownmillerite + X-phase phase $a_o = 5.584\text{\AA}$ $a_o = 5.432\text{\AA}$ $b_o = 14.836$ $b_o = 5.526$ $c_o = 5.432$ $c_o = 7.453$	black brown (202); broad
0.20	1100 °C	15hr	brownmillerite + X-phase phase $a_o = 5.585\text{\AA}$ $a_o = 5.429\text{\AA}$ $b_o = 14.838$ $b_o = 5.525$ $c_o = 5.429$ $c_o = 7.455$	dark brown
	1200 °C	14hr	brownmillerite + X-phase phase $a_o = 5.582\text{\AA}$ $a_o = 5.430\text{\AA}$ $b_o = 14.854$ $b_o = 5.525$ $c_o = 5.430$ $c_o = 7.461$	black brown

(cotinued)

0.25	1100 °C	15hr	brownmillerite + X-phase phase $a_o=5.582\text{\AA}$ $a_o=5.429\text{\AA}$ $b_o=14.847$ $b_o=5.524$ $c_o=5.429$ $c_o=7.459$	black brown
	1200 °C	14.5hr	brownmillerite + X-phase phase $a_o=5.582\text{\AA}$ $a_o=5.436\text{\AA}$ $b_o=14.860$ $b_o=5.526$ $c_o=5.436$ $c_o=7.464$	black
0.30	1100 °C	22hr	X-phase $a_o=5.433\text{\AA}$ $b_o=5.525$ $c_o=7.462$	black brown
	1200 °C	14.5hr	X-phase $a_o=5.443\text{\AA}$ $b_o=5.532$ $c_o=7.462$	black unknown peaks; $d=5.625, 3.939$ $1.9100\text{\AA}$
0.40	1100 °C	18hr	X-phase + CaTiO_3 -phase $a_o=5.436\text{\AA}$ (trace)	black
	1200 °C	40hr	$b_o=5.526$ $c_o=7.478$	
0.50	1100 °C	12hr	X-phase + CaTiO_3 -phase $a_o=5.433\text{\AA}$ $b_o=5.520$ $c_o=7.467$	black brown
	1200 °C	40hr	CaTiO_3 -phase + X-phase $a_o=5.400\text{\AA}$ $a_o=5.440\text{\AA}$ $b_o=5.419$ $b_o=5.525$ $c_o=7.663$ $c_o=7.476$	black
0.60	1000 °C	14hr	CaTiO_3 -phase + X-phase $a_o=5.388\text{\AA}$ (trace)	black
	1200 °C	40hr	$b_o=5.434$ $c_o=7.670$	
0.80	1100 °C	7hr	CaTiO_3 -phase $a_o=5.376\text{\AA}$	black
	1200 °C	38hr	$b_o=5.439$ $c_o=7.653$	
	1100 °C	7hr	CaTiO_3 $a_o=5.734\text{\AA}$	ref. 32) $a_o=5.381\text{\AA}$ $b_o=5.443$ $c_o=7.644$ white
	1200 °C	38hr	$b_o=5.440$ $c_o=7.644$	

* CoK α radiation (Fe filter)

** X-phase; The new phase with the composition of

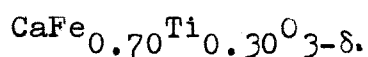
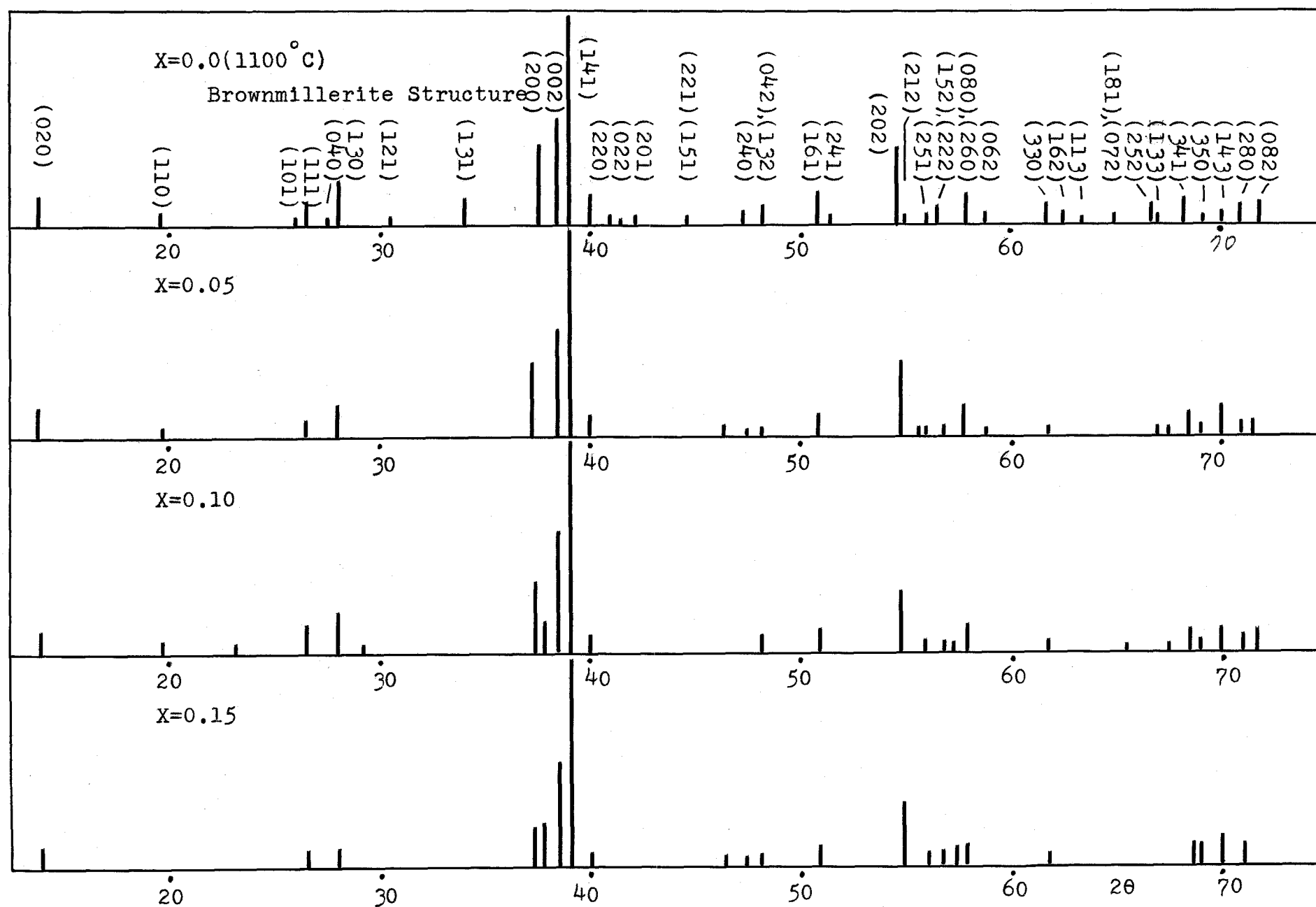
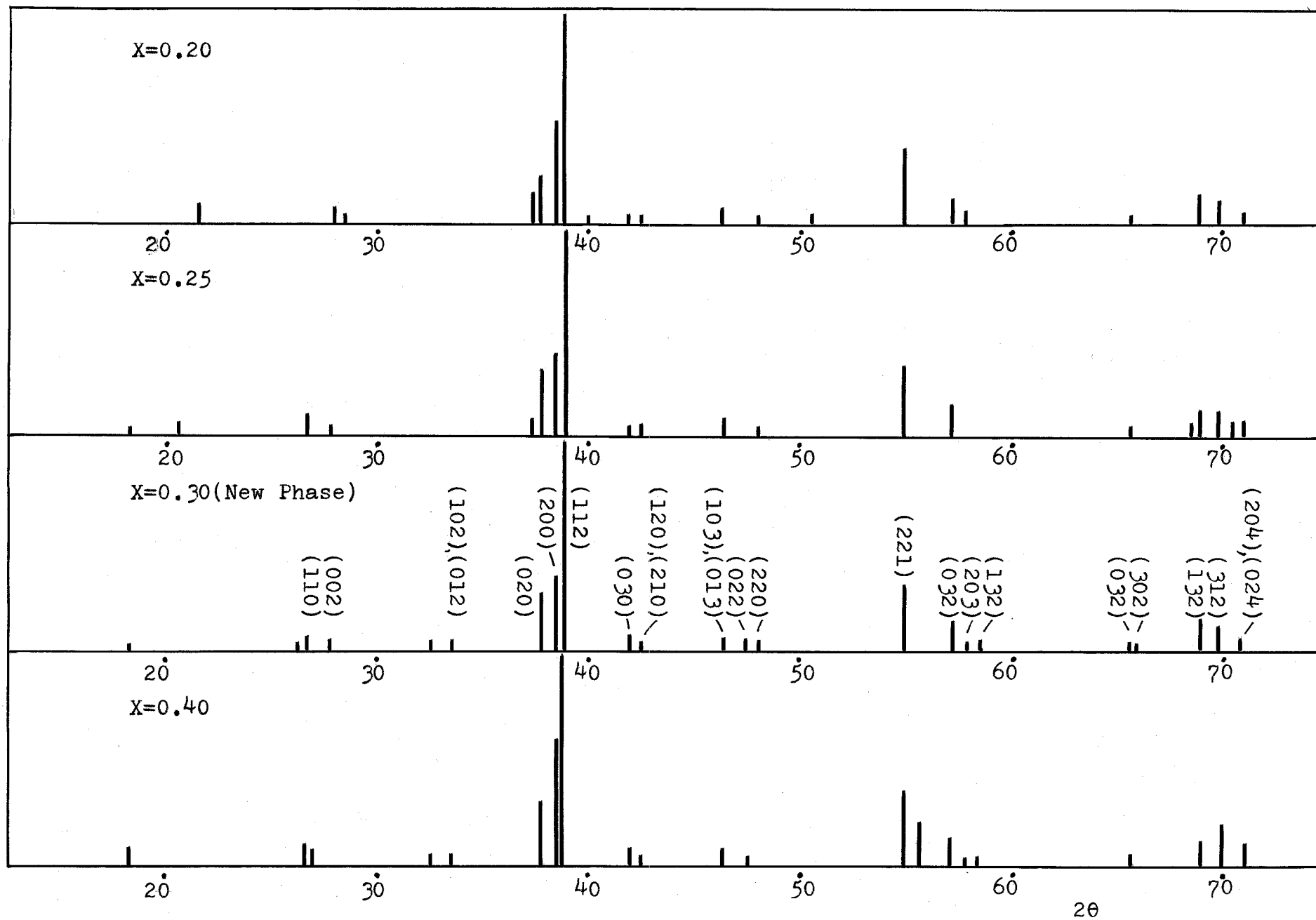
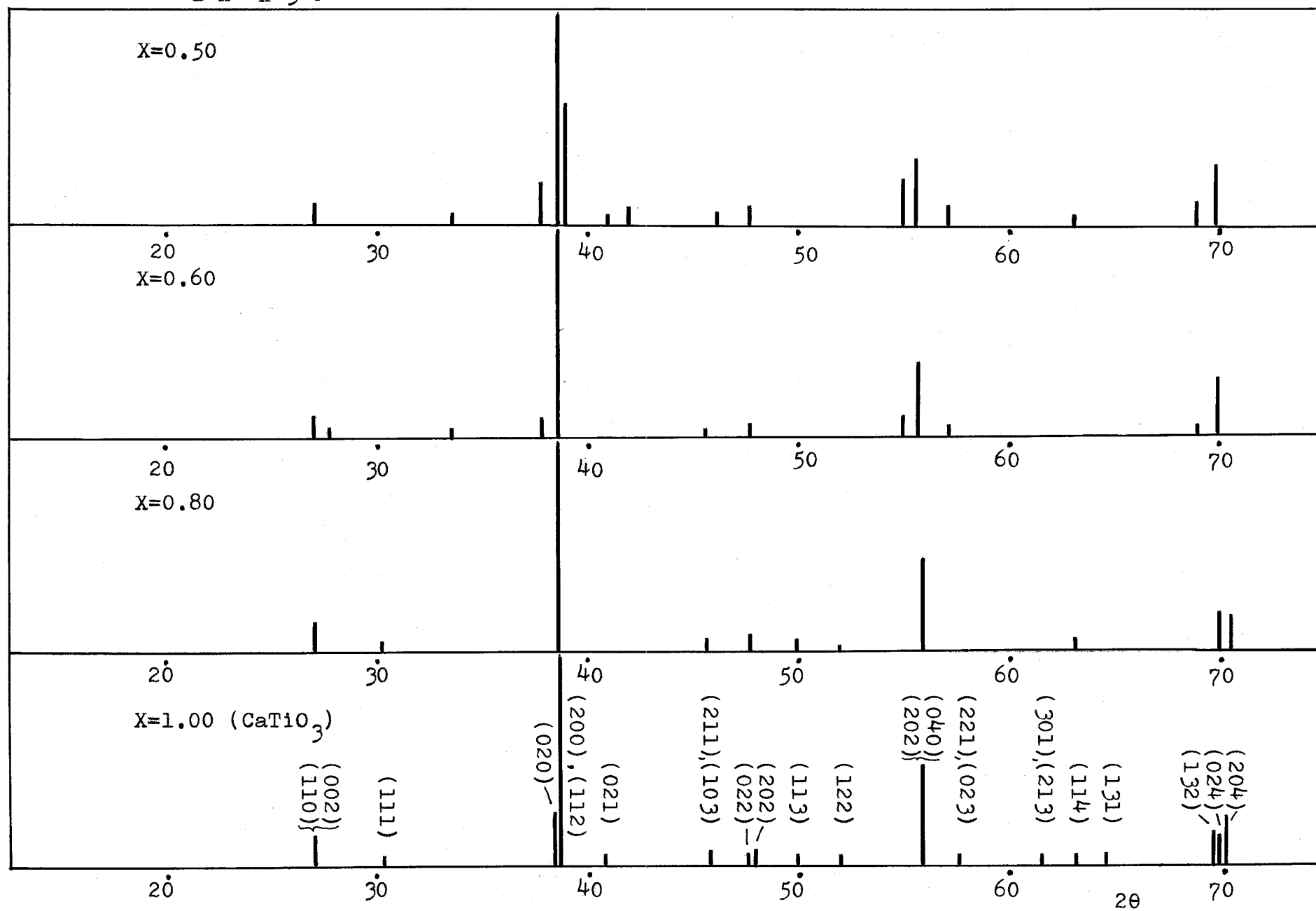


Fig. 6.2 X-Ray Diffraction Patterns in the System $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-8}$ Annealed in at 1200°C in Air. (CoK α Radiation with Fe Filter)



$\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Continued, II)



$\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Continued. III)


フ (hkl) 回折線が特に消滅しやすいという規則がこの系においてもあてはまる。このことからブラウンミラーライト構造の $ABO_{2.5}$ 中に、A位置、B位置を問わず、置換固溶によって酸素を導入するならば、この過剰の酸素のブラウンミラーライト構造におよぼす効果はほとんど同じであると考えてよい。

$x = 0.10$ になると上述の回折線の消滅がみられる以外に、 $d = 2.761, 1.866, 1.649 \text{ \AA}$ の位置に新しい回折線が生じてくる。これらの新しい回折線はブラウンミラーライト相、あるいは $CaTiO_3$ 相でも、ともに指数づけができなかったことから、新しい相の生成を暗示している。 $x = 0.20$ でブラウンミラーライト相の回折線とほぼ同じ強さになり、($d = 2.761 \text{ \AA}$ の回折線とブラウンミラーライト構造の (200) 線を比較)、 $x = 0.30$ ではブラウンミラーライトのそれは完全に消滅し、もちろん両相で共通の回折線は残るが、全く異なったパターンになる。そこでこのパターンが $YFeO_3$ などの $GdFeO_3$ 型ペロフスカイト構造のそれに類似していることから、 $d = 2.766, 2.721, 2.692 \text{ \AA}$ の回折線をそれぞれ (020)、(200)、(112) の指数を仮定して他の回折線の指数づけを試みた結果、Table 6.4 のようになり、 d 値の計算値と実験値の間には比較的よい一致がみられる。この時の格子定数は斜方晶系で $a_0 = 5.443 \text{ \AA}$ 、 $b_0 = 5.532 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 7.474 \text{ \AA}$ である。またこの相の組成は近似的に、 $CaFe_{0.70}Ti_{0.30}O_{3-\delta}$ となる。構造は $GdFeO_3$ とかなり似ているが、両構造での回折線の消滅則にかなりの違いがみられることから、結晶の対称性は相当異なったものであろうと推定される。

$x = 0.30$ より Ti 固溶量が増加してくると $CaTiO_3$ の回折線の成長が著しく、 $CaFe_{0.70}Ti_{0.30}O_{3-\delta}$ 相の回折線は逆に減少する。 $x = 0.80$ では完全に $CaTiO_3$ の単一相となる。

さらに組成による格子定数の変化を Fig. 6.6 に与える。ブラウン

ミラーライト相での a および c 軸は $x = 0.05$ で一度減少するが、 $0.10 \leq x \leq 0.25$ では a 軸はほぼ一定、また c 軸もほとんど一定であるがわずかに増加する傾向がみられる。 b 軸は直線的に $x = 0.25$ までは増加する。一方、 $0.10 \leq x \leq 0.50$ の組成範囲での $\text{CaFe}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_{3-\delta}$ 相の格子定数において、 c 軸は $x = 0.30$ までは直線的に増加し、それ以上で一定になる。その増加領域での直線の傾きはブラウンミラーライト相の b 軸の傾きとほぼ一致する。また a 軸はブラウンミラーライト相の c 軸と一致し（X線回折パターンにおいてもブラウンミラーライトの (002) と新相での (200) 線は共通である。） c 軸の延長上にある。また b 軸はほぼ一定であるが、わずかに減少する傾向がみられる。 $0.50 \leq x \leq 1.0$ での CaTiO_3 相での格子定数は Ti 固溶量の増加にしたがい c 軸は減少し、 a および b 軸の差は次第に大きくなる傾向が観測された。この傾向はブラウンミラーライト相 $\text{SrFeO}_{2.5}$ に Y 、 La を固溶させ次第に立方ペロブスカイト構造に近づく際の格子定数の変化とほとんど逆の傾向になる点に興味がある。すなわちこれらの格子定数の変化は酸素欠陥量に密接な関係があることを示している。

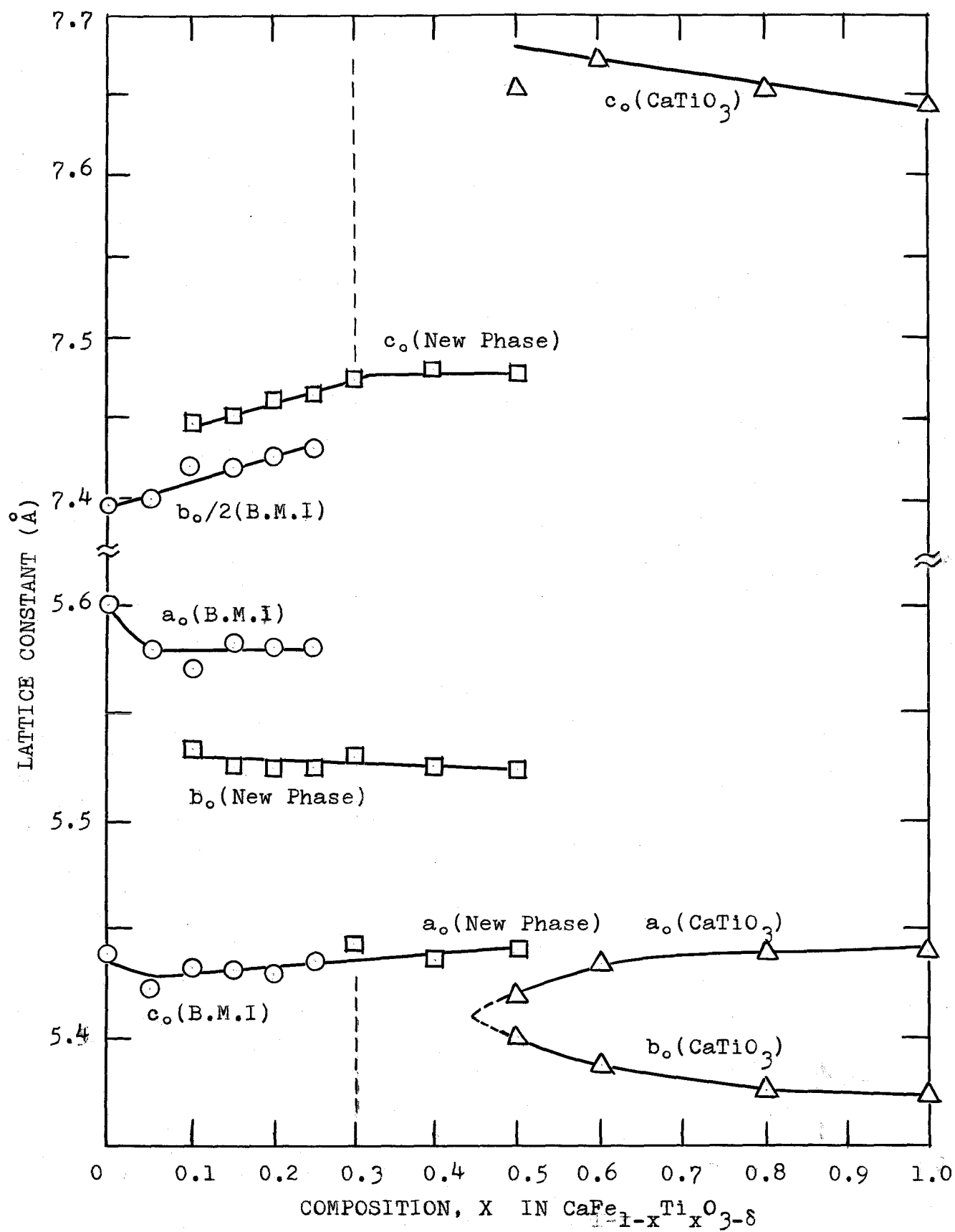


Fig. 6.6 Lattice Constants in the System $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ Annealed in Air.

Table 6.4 X-Ray Diffraction Data for the $\text{CaFe}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{3-8}$
Annealed at 1200°C in Air.

$d_{\text{obs.}}$	$I/I_{\text{max.}}$	$1/d_{\text{obs.}}^2$	$1/d_{\text{calc.}}^2$	hkl
3.8738	77	0.06664	0.06644	110
3.7299	4	0.07188	0.07160	002
3.0991	5	0.10412	{ 0.10428	012
			{ 0.10536	102
2.7649	27	0.13081	0.13072	020
2.7198	35	0.13518	0.13504	200
2.6928	1100	0.13791	0.13804	112
2.4988	7	0.16015	0.16110	030
2.4623	4	0.16494	{ 0.16772	210
			{ 0.16448	120
2.2705	7	0.19398	{ 0.19486	103
			{ 0.19387	013
2.2209	5	0.20274	0.20232	022
2.1905	5	0.20680	0.20664	202
1.9387	32	0.26606	0.26576	220
1.8676	13	0.28671	0.38366	221
1.8478	4	0.29288	0.29177	023
1.8306	4	0.29841	0.29612	203
1.6522	5	0.36633	0.36572	032
1.6311	4	0.37587	0.37544	002
1.5812	15	0.39997	0.39948	132
1.5643	12	0.40866	0.40812	312
1.5441	7	0.41943	{ 0.41712	024
			{ 0.42144	204

* lattice constant; orthorhombic, $a_0=5.443\text{\AA}$, $b_0=5.532\text{\AA}$,
 $c_0=7.474\text{\AA}$

** unknown peaks; $d=5.6247$, 3.9390 , $3.916\text{\AA}$

*** $\text{CaTiO}_3(202)$ peak; $d=1.9140\text{\AA}$

6. 4 考 察

5章において酸素欠陥の存在が格子の歪みを開放し、立方ペロフスカイト相を安定化させることを見出したが、その結果を空气中焼成でもブラウンミラーライト相として存在する $\text{CaFeO}_{2.5}$ に適応させるため、Caの一部をYで置換し空气中で固溶した $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系について、その構造変化を検討した。他方、従来は $\text{ABO}_{3-\delta}$ におけるA位置置換固溶系を取扱ってきたが、同じ考え方がB位置置換固溶系においても適応できるかどうかを調べるため、Feの一部をTiで置換固溶し、空气中焼成した $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系についての構造変化を調べた。

緒言で予想したように、ブラウンミラーライト相 $\text{CaFeO}_{2.5}$ のCa、あるいはFe位置に置換固溶によって過剰の酸素を導入しても、立方ペロフスカイト相は得られなかった。しかし、この過剰の酸素の固溶により、ブラウンミラーライト相の乱れが規則的に起る。すなわちb軸方向の酸素6配位および4配位のくり返しの乱れが特に著しく、固溶原子の増加によるb軸方向の伸びは4配位の位置が少くともこの配位数よりも大きな配位数に変化していることを明らかに示しているが、このことはすでに予想した通りである。しかも、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系では $x = 0.25$ で、また $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系では $x = 0.30$ で新しい相の生成を観察した。Y固溶系での新相はむしろブラウンミラーライト相に近い（ブラウンミラーライトII相）が、一方Ti固溶系での新相は歪んではいるが、まさにペロフスカイト相である。したがって多量の酸素欠陥の存在でもペロフスカイト相が存在可能であることはこの事実によって立証できた。

真空焼成系における $x = 0.20 \sim 0.30$ の固溶量になると立方ペロフスカイト相の出現、また $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ および $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系

にあっても $x = 0.25 \sim 0.30$ の固溶量で新しい相が出現することは、
ブラウンミラーライト相での過剰酸素の導入による存在限界、また
逆にペロフスカイト相にあける脱酸素による存在可能な領域を議論
する上において重要な数値である。

酸素固溶によってブラウンミラーライト構造が $x = 0.25$ まで保た
れるとし、固溶酸素量は全て Y、La あるいは Ti などの固溶原子
によって導入されると仮定すると、これらの固溶系の組成式は
 $Sr_{1-x}M_xFeO_{2.5+x/2}$ と書かれ、 $x = 0.25$ での酸素量は 2.63 となり
、この値以上ではペロフスカイト相、以下ではブラウンミラーライ
ト相になると考えられる。もちろん、この値は近似値であって、当
然、固溶原子の種類、被固溶原子の種類によってそれぞれの構造に
対するトレランス・ファクターが変わるから、多少のずれがある。

第 7 章 メスバウワー効果および赤外吸収スペクトルによる スピン構造の研究

7. 1 ペロフスカイト型フェライトとメスバウワー効果

メスバウワー効果 (Mössbauer effect) は 1957 年 Mössbauer^{注1)} によって発見されて以来非常に多くの研究がなされてきた。その中で最もよく使用されているメスバウワー元素は ^{57}Co で線中、半減期 (270 日) が実験上都合がよいことと、Fe を含む化合物が磁気的に興味ある挙動を示すため特に広範囲に應用されている。

SrFeO_3 に関しては Shirane および Cox²⁾ によって始めてメスバウワー効果の研究がなされ、4価の Fe の存在が確認された。この時用いた試料は SrCO_3 と Fe_2O_3 の混合物を 1000°C 、Ar 中で仮焼し、さらに酸素中で 1400°C で焼成したもので、 Fe^{4+} と Fe^{3+} の吸収線の比は 3 : 1 でそれぞれの異性体シフト (isomer shift) は 0.01 および 0.46 mm/sec と得られた^{注2)}。 Fe^{4+} の異性体シフトは Walker et al.³⁾ によって与えられた計算値、 ~ -0.22 mm/sec よりも正側にかなり大きくシフトしているが、これは Fe^{4+} イオンの周囲の影響によるためであると結論している。その後、 SrFeO_3 における Fe^{4+} の問題については Gallagher et al.⁴⁾ によって $\text{SrFeO}_{2.5-3.0}$ 系において、4.78、300 °K で詳細に研究され、酸素圧 (49000 psi) 下、760 °C で焼成して得た化学量論的 (stoichiometric) 化合物である SrFeO_3 に対して、その異性体シフトは室温で 0.055 mm/sec になり、 $\text{SrFeO}_{2.86}$

注1) b) の参考文献番号である。

注2) 本論文中的の異性体シフトは全て金属鉄のそれを零とした時の値で補正した。文献値においてステンレス鋼線源に対しての値には 0.090 mm/sec を差引き、銅線源に対しては 0.226 mm/sec を加えて補正した。

の場合には 0.022 mm/sec および 0.485 mm/sec の 2 種の吸収線が得られている。彼等も SrFeO_3 および $\text{SrFeO}_{2.86}$ の低速度側の吸収線を Fe^{4+} による異性体シフトであるとし、その値がイオンモデルより計算した値よりも正側にずれることは $4s$ レベルの寄与によって、 s 電子密度が増加したためであると結論している。また両試料での四極子分張 (*quadrupole splitting*) は観測されず、これは Fe 位置の球対称性によるものと理解している。彼等はまた $\text{BaFeO}_{2.5-3.0}$ 系⁵⁾ についても同様にメスバウワー効果を調べたが、その際、 3500 psi の酸素圧で 400°C で焼成して得た $\text{BaFeO}_{2.95}$ では異性体シフトが -0.064 mm/sec で SrFeO_3 のそれよりも負側にシフトしていること、および酸素欠陥の存在が原因であると考えられる *quadrupole splitting* を観測している。 Fe^{4+} の存在は、ペロフスカイト構造を基本とし、 Fe の周囲は酸素 6 配位である $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6-7}$ 系においてもみられる。Gallagher et al.⁶⁾ は 15000 psi の酸素圧下で 400°C で熱処理することにより $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.9}$ を合成し、メスバウワー効果を調べたところ、 -0.025 mm/sec および $+0.285 \text{ mm/sec}$ の位置に吸収線が観測され、前者は SrFeO_3 、 BaFeO_3 の値とほぼ一致していることから Fe^{4+} に相当し、後者は Fe^{3+} に相当するものである。また酸素欠陥を含む相での Fe^{3+} の吸収線が 2 本に分張し、欠陥量によって強度が変化することから、この分張が酸素欠陥によるものであると結論している。すなわちこの構造において酸素欠陥の生成の仕方により、八面体層内と層間の酸素がぬける場合の 2 通りがあり、そのため Fe^{3+} の吸収線が分張したと理解している。

その他、 SrFeO_3 を端成分とする固溶系のメスバウワー効果の研究が報告されている。その中 Shimony および Knudsen⁷⁾、Gallagher および MacChesney⁸⁾ による $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ 系の研究があり、ともに $x = 0.40 \sim 0.60$ の領域で Fe^{3+} と Fe^{4+} の平均酸化状態に相当する単一

吸収線 (例えば $x = 0.50$ での異性体シフトは $+0.175 \text{ mm/sec}$ である) が観測され、窒素温度以下では2本に分張する。

一方、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ およびそれとの固溶系 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ 系での Fe 位置の配位状態、磁気的性質は興味ある問題のため数多くのメスバウワー効果についての研究が報告されている (9~18)。

この中、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の quadrupole parameter (ε) に関して、Whitefield 11) は Fe の八面体位置および四面体位置に対してそれぞれ 0.26 および -0.34 mm/sec を求めた。また点電荷モデルに従って quadrupole splitting を計算すると八面体位置と四面体位置ではその大きさの比は $2.4:1$ になり実測値と大きくずれる。しかも八面体位置の比較的大きな quadrupole splitting は、八面体位置は歪みは小さいという Bertaut et al. (2,39) の構造解析の結果と矛盾しているが、彼は計算値と実測値のずれは、点電荷モデルでの計算の際に結合の共有性の効果を見逃したことによると結論している。しかし最近になって、Grant 18) は $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 中の ^{57}Fe の $I = 3/2$ から $1/2$ への M1 放射を仮定し、この時の相対的遷移確率を計算することによって、八面体位置の最大核電場勾配 (nuclear electric field gradient, E.F.G.) V_{zz} は実験誤差内 ($\sim 20^\circ$) で b 軸に沿っており、四面体位置の V_{zz} は正確に b 軸に平行であることを確認し (軸対称 E.F.G.)、また八面体位置と四面体位置での quadrupole splitting, ΔE_Q 注) はそれぞれ 1.40 および 1.38 mm/sec と得られたことから彼は点電荷モデルで計算した値と実測のずれはモデルの不備によるのではなく、構造解析の結果が誤っていることによると指摘している。その後 Colville 19) によって $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の構造の再解析

注) ε と ΔE_Q の関係は $\varepsilon = \frac{1}{4} \cdot \Delta E_Q (3 \cos^2 \theta - 1)$ で与えられる。この式において θ は内部磁場方向と E.F.G. の主軸とのなす角度である。

が行われ、その結果 Fe^{3+} イオンの周囲の酸素八面体および四面体はともに大きく歪んでいることが解り、Grant の推察の正当性が確められた。

またメスバウワー効果は格子欠陥の研究に広く応用され始めているが、まだペロフスカイト構造への応用は少い。Sawatzky et al.²⁰⁾ は CoFe_2O_4 (逆スピネル構造) の Fe の八面体位置と四面体位置への分布比率を調べ、その割合が焼成条件によって種々変わることを確認している。一方 Wustite (Fe_{1-x}O) 中の Fe 不足により八面体位置および四面体位置の2種の位置が生ずることはすでに Roth²¹⁾ によって中性子回折の研究からすでに知られているが、Elias および Linnett²²⁾ はメスバウワー効果により、この結果を確認し、さらに両位置中に Fe^{3+} が存在し、これが Fe^{2+} と electron-exchange によって、見掛け上 Fe^{2+} と Fe^{3+} の中間酸化状態として存在することを見出している。その他 Daniels および Rosencwaig²³⁾ によって、stoichiometric と nonstoichiometric な magnetite (Fe_3O_4) のメスバウワースペクトルの違いを electron-exchange の違いによって説明されている。

筆者はすでに真空焼成して得られた $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Y, La, Bi}$) 系における構造変化の際の立方ペロフスカイト構造の生成、さらに空气中焼成した $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 、 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系での構造変化に際しての新相を観察したが、ここでフラウンミラーライト構造中の4配位から6配位への Fe の配位数の変化をさらに詳細に研究することは酸素欠陥の本質の究明に意義があると考ええる。しかしながら、粉末試料のX線的研究によって得られる知見には限界があり、十分なる議論はできないことを知り、これを補う意味において化学結合、配位数の研究に有力であるメスバウワー効果をこれらの系に適用することを試みた。さらに同じ目的で赤外吸収スペクトルを

用いて Fe-O の伸縮振動による吸収線の組成変化を追った。

7.2 メスバウワー効果の理論

7.2.1 概論

1957年 Mössbauer は ^{191}Ir の 129 keV γ 線を Ir に照射し、その散乱効果を研究していたところ低温で Ir からの散乱が異常に増加することを発見したが、これが現在メスバウワー効果と呼ばれる現象となった。

メスバウワー効果を応用して非常に高い精度で2つの物質間の核遷移エネルギーを比較することができる。すなわち原子の原子価が変わると、s電子密度が変わり、核レベルをシフトさせる。これが異性体シフト (isomer shift)、あるいは化学シフト (chemical shift) と呼ばれている。この異性体シフトは次式で与えられる。

$$\text{I.S.} = \frac{2\pi}{5} Ze^2 [|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2] [R_{ex}^2 - R_{gd}^2] \quad (1)$$

$$= \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \left(\frac{\delta R}{R} \right) [|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2] \quad (2)$$

(2)、(3)式中でZは核の原子番号、 R_{ex} および R_{gd} は励起状態および基底状態での核半径、また $\delta R = R_{ex} - R_{gd}$ である。 $|\Psi_a(0)|^2$ 、 $|\Psi_s(0)|^2$ は absorber および source のs電子密度である。

核の電荷密度が球対称でない場合、四極子相互作用が生ずる。これは核の四極子モーメント、Qと結晶中の他の電荷による電場勾配 (E.F.G.) との相互作用によって生ずる。このE.F.G. の 3×3 テンソルを適当な座標変換によって $\partial^2 V / \partial x^2$ 、 $\partial^2 V / \partial y^2$ 、 $\partial^2 V / \partial z^2$ (V_{xx} 、 V_{yy} 、 V_{zz}) 成分で表現する。この3つの変数は互いに独立ではなく、Laplaceの式に従い、

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (3)$$

の関係式が得られ、その結果 2 個の独立変数になり、通常 V_{zz} (これを $e q$ と書く。) と次式で定義される η (asymmetry parameter) を選ぶ。

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} \quad (4)$$

ここで $|V_{xx}| > |V_{yy}| \geq |V_{zz}|$ であるから、 $0 \leq \eta \leq 1$ となる。 $V_{xx} = V_{yy}$ すなわち $\eta = 0$ の時、軸対称性電場勾配 (axially asymmetric field gradient) と呼ぶ。E.F.G. は z 成分のみによって決まる。

核の四極子モーメント、 Q と E.F.G.、 ΔE は次のハミルトニアンで表わされる。

$$\mathcal{H} = Q \cdot E \quad (5)$$

ここで $Q_{ij} = \int \rho x_i x_j d\tau$ である

$$\mathcal{H} = e^2 q Q [3I_z^2 - I(I+1) + \eta/2(I_+^2 + I_-^2)] / 4I(2I-1) \quad (6)$$

となる。 I_+ あるいは I_- はそれぞれ上昇演算子、下降演算子である。

(6) 式の固有値 E_Q は

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2/3)^{1/2}; m_I = I, I-1, \dots, -I \quad (7)$$

ここで軸対称性電場勾配を仮定すると $\eta = 0$ となり

$$E_Q = e^2 q Q \left[\frac{3m_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \right] \quad (8)$$

$$\therefore \Delta E_Q = E_Q(3/2) - E_Q(1/2) = \frac{1}{2} e^2 q Q \quad (9)$$

また distant charge による E.F.G. を議論するため、nonspherical shell による E.F.G. を除く必要がある。このため導入する項 $(1 - \gamma_\infty)$ を antishielding factor ²⁵⁾ という。したがってこれを
用いれば distant charge, q の正味の電荷、 q' は

$$q = q' (1 - \gamma_\infty) \quad (10)$$

となり、結局

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 q' Q (1 - \gamma_\infty) \quad (11)$$

磁気微細構造 (magnetic hyperfine structure) は核磁気双極子モーメント μ と磁場 H との相互作用によって生ずる。この相互作用のハミルトニアン、 $\mathcal{H}_m$ は

$$\mathcal{H}_m = -\mu \cdot H = -g \mu_n \cdot I \cdot H \quad (12)$$

であり、エネルギーレベルは

$$E_m = -\mu H m_I / I = -g \mu_n H m_I ; m_I = I, I-1, \dots, -I \quad (13)$$

ここで μ_n は核磁子 (nuclear magneton)、 g は gyromagnetic ratio である。(14)式に従えば $(2I+1)$ 個の等間隔のレベルからなり、レベル間は $g \mu_n H$ である。 ^{57}Fe の場合を Fig. 7.1 に与える。

さらに磁気双極子と電気四極子カップリングが同時に存在する場合で軸対称 E, F, G の主軸と磁場のなす角度が θ である時、しかも $e^2 q Q / \mu H \ll 1$ の時のエネルギーレベルは次式で与えられる。

$$E = -g \mu_n H m_I + (-1)^{|m_I| + \frac{1}{2}} \varepsilon \quad (14)$$

ここで ε は quadrupole parameter であり、

$$\varepsilon = \frac{1}{4} e^2 q Q \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \quad (15)$$

で quadrupole splitting と関係づけられる。

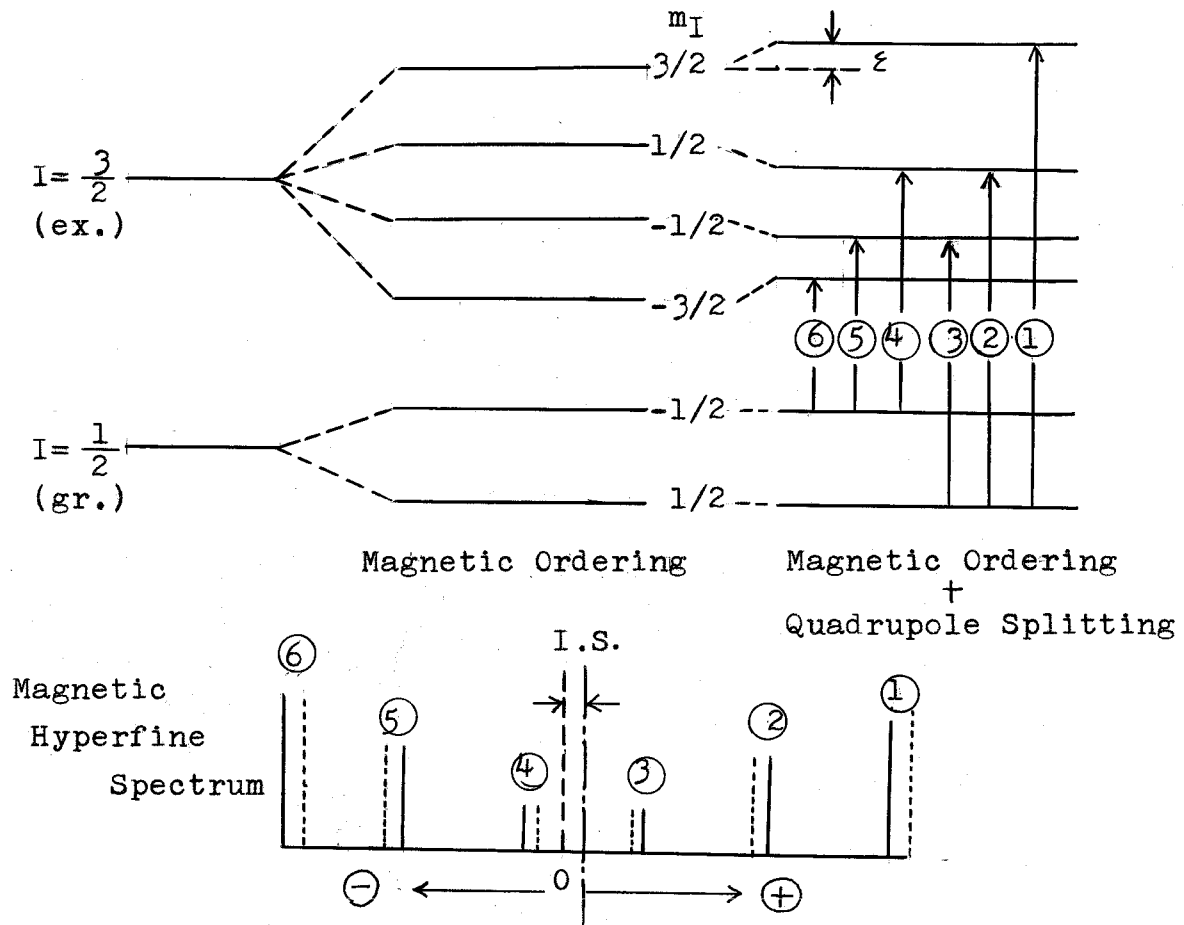
一方 E, F, G の主軸と H が平行である時のエネルギーレベルは

$$E = -g \mu_n H m_I + (-1)^{|m_I| + \frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2} \Delta E_Q \quad (16)$$

で与えられる。また (9) 式より

$$\varepsilon = \frac{1}{4} \Delta E_Q (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (17)$$

の関係が得られる。 ^{57}Fe の $I = 3/2$ の場合のエネルギーレベルを Fig. 7.1 に示す。



$$\text{Quadrupole Splitting } (\xi) = \frac{1}{4} eqQ$$

$$= \frac{1}{4} ((1) - (2)) - ((5) - (6))$$

$$\begin{aligned} \text{Isomer Shift (I.S.)} &= \frac{4}{5} Ze^2 R^2 \left(\frac{\delta R}{R} \right) \left[|\bar{\Psi}_a(0)|^2 - |\bar{\Psi}_s(0)|^2 \right] \\ &= \frac{1}{6} ((1) + (2) + (3) + (4) + (5) + (6) + 2\xi) \end{aligned}$$

Fig. 7.1. Energy Level of ^{57}Fe and Calculation for Isomer Shift and Quadrupole Splitting in the Mössbauer Spectrum.

7.2.2 異性体シフトと内部磁場

2) 式から解くように異性体シフトは核の周囲の s 電子密度と密接な関係がある。 $3d$ 電子は $3s$ 軌道に遮蔽効果をもたらす。したがって、 d 電子の増減が s 電子密度を増減することにより遷移金属の原子価と異性体シフトが関係づけられる。すなわち、 d 電子密度が多くなれば s 電子密度は低くなり異性体シフトは高速度側にシフトする。例へば、高スピン状態で $\text{Fe}^{2+} (3d^6)$ は約 $+1.30 \text{ mm/sec}$ 、 $(\text{KFeF}_3, \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^3)$ 、 $\text{Fe}^{3+} (3d^5)$ では $+0.20 \sim 0.50 \text{ mm/sec}$ 、 $\text{Fe}^{4+} (3d^4)$ ではほぼ 0 mm/sec (SrFeO_3^4 、 BaFeO_3^5 etc.) となる。しかも Fe^{3+} の場合では、配位数の違いによる異性体シフトの差も認められ、Van Soest³²⁾ はスピネルおよびガーネットでの4配位と6配位の Fe の異性体シフトを整理し、6配位の異性体シフトの方が常に高速度側に得られること、さらに6配位と4配位位置での異性体シフトの差はスピネルではほぼ 0.10 mm/sec 、またガーネットにおいては $\sim 0.25 \text{ mm/sec}$ である。これは Fe 核での電子密度が4配位の方が大きいことを示す。この6配位と4配位位置での s -電子密度の差は Walker et al.³⁾ によって4配位の場合、 $3d$ 軌道へ $4s$ 電子が一部流れ込むことによると説明されている。彼らの計算によるとガーネットの4配位位置での $4s$ 電子の寄与は約 10% となる。

一方、4配位の空間は6配位のそれより小さく、 $\text{Fe}-\text{O}$ の距離は4配位の方が約 5% ほど短いことから、それぞれの位置での s 電子密度の差は s 電子波動函数の圧縮によるものとも考えられる。

Temperley et al.²⁸⁾ は異性体シフトと格子定数の関係を調べることにあって、 s 電子密度が増加すると Fe 原子の半径を減少させることを見出した。また Pipkorn et al.²⁹⁾ は金属鉄で静圧の異性体シフトにおよぼす効果を研究し、圧力によって s 電子密度の増加するこ

また最近になって Panyushkin et al.³⁰⁾ により、 $\text{SrFeO}_{2.86}$ および BaFeO_{4-x} に圧力を掛け、 Fe^{4+} および Fe^{6+} の異性体シフトを調べたところ、ともに圧力の増加によって異性体シフトは直線的に減少することが報告されている。これらのことから、異性体シフトは明らかに $\text{Fe}-\text{O}$ の距離に直接関係しているものと判断される。なお主な酸化物中の Fe^{3+} の 6 配位および 4 配位位置における異性体シフト (I.S.)、四極子分張 (ΔE_Q) および内部磁場 (H_i) の文献値を Table. 7.1 にまとめる。

結晶中でスピンの ferromagnetic な、あるいは antiferromagnetic な配列をとることによって核に有効磁場が作用する。この磁場は内部磁場 (internal field) と呼ばれ、不対 s 電子および軌道角運動量を持たない Fe^{3+} イオンでは主として次式で書かれる Fermi contact interaction による核と s 電子との直接の相互作用によって生ずる。

$$H = -\frac{16\pi}{3}\beta \langle \sum (S_{\uparrow} - S_{\downarrow}) \rangle$$

$S_{\uparrow}$ および $S_{\downarrow}$ は核の周囲での上向きスピンおよび下向きスピンのスピン密度である。これは対になっている s 殻においても、d 電子が規則配列している場合、d 電子のスピン方向と同じ向きのスピンを持つ s 電子は内側に引かれ、逆方向のスピンを持つ電子は遠ざけられることによって、スピン密度に差が生ずる。これは交換分極 (exchange polarization) と呼ばれている。

6 配位の Fe^{3+} の内部磁場は化合物によってほとんど変わらず、3d 電子 1 個あたり $\sim 110 \text{ kOe}$ に相当する。一方 4 配位の Fe^{3+} での内部磁場は 6 配位のそれより低く、この減少は通常共有性の効果と考えられている。それは配位子である酸素の電子の一部が 4s 軌道に流れ、4s 電子のスピン交換分極が内部磁場を低くするように働くことによる。

Table 7.1 Mössbauer Parameters of Octahedral and Tetrahedral Fe³⁺ in Oxides

compound	site	I.S.(mm/sec)	ΔE(mm/sec)	H _i (kOe)	reference
α-Fe ₂ O ₃	oct.	0.38±0.003	0.24±0.003	515	26) et al
	"	0.36	0.20	517	31)
	"	0.38	0.20	520	27)
Fe ₃ O ₄	oct.	0.69	0	450	33)
	tet.	0.36	0	500	
ZnFe ₂ O ₄	oct.	0.45	0.36		36)
FeNiAlO ₄	tet.	0.255	0.53		"
FeNiCrO ₄	tet.	0.23	0.40		"
FeAl ₂ O ₄	tet.	0.98	0		"
LaFeO ₃	oct.	0.32	0.04	519	35)
PrFeO ₃	"	0.31	0.02	510	"
NdFeO ₃	"	0.33	0	506	"
SmFeO ₃	"	0.33	0.05	501	"
EuFeO ₃	"	0.33	-0.01	499	"
GdFeO ₃	"	0.33	0	499	"
TbFeO ₃	"	0.33	0	496	"
DyFeO ₃	"	0.35	-0.01	495	"
YFeO ₃	"	0.39	0	495	"
HoFeO ₃	"	0.32	0	493	"
ErFeO ₃	"	0.33	0	495	"
TmFeO ₃	"	0.32	0	489	"
YbFeO ₃	"	0.32	0.01	489	"
LaFeO ₃	"	0.32	0.02	489	"
Ln ₃ Fe ₂ (FeO ₄) ₃ Ln = Y	oct.	0.48	0.057	472	37)
	tet.	0.17	0.026	392	
Y	oct.	0.40±0.04	0.52±0.04		38)
Sm	tet.	0.38±0.04	0.92±0.04		
Sm	oct.	0.54±0.04	0.34±0.04		"
	tet.	0.20±0.04	0.83±0.04		
Gd	oct.	0.46±0.08	0.38±0.08		"
	tet.	0.20±0.08	0.89±0.08		
Dy	oct.	0.42±0.08	0.49±0.08		"
	tet.	0.20±0.08	0.90±0.08		

compound	site	I.S.(mm/sec)	4E(mm/sec)	Hi(kOe)	ref.
$\text{Ln}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$					
Ln = Yb	oct.	0.44 ± 0.07	0.50 ± 0.07		38)
	tet.	0.19 ± 0.05	0.99 ± 0.05		
Lu	oct.	0.43 ± 0.04	0.57 ± 0.04		"
	tet.	0.24 ± 0.03	0.95 ± 0.03		
LiFeO_2 (tet.)	oct.	0.38 ± 0.03	-0.13 ± 0.03	515	39)
" (cub.)	"	0.38 ± 0.03	0.28 ± 0.03	495	"

remarks

*I.S.; isomer shift referred to metallic iron

**4E : quadrupole splitting

***Hi ; internal field

7.3 実験結果

7.3.1 空气中焼成試料 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ および $\text{Sr}_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{FeO}_{3-\delta}$ の メスバウワー効果

空气中で 1100°C で焼成した $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ および 1200°C で焼成した $\text{Sr}_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{FeO}_{3-\delta}$ の試料についてメスバウワー効果を調べた。

線源は Cu にドーパした ^{57}Co を用い、これを $\pm 3\text{ mm/sec}$ の範囲で等加速度運動させ 2004チャンネル波高分析装置にて解析したところ、Fig. 7.2 に示すようなスペクトルが得られた。スペクトルの *calibration* には金属鉄の薄膜を用いて行った。異性体シフトはこの金属鉄のそれを零として求めた値である。また文献値も全て金属鉄に対する値で示す。

$\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (Fig. 7.2.a) のスペクトルは強度の異なる2本の吸収線よりなり、それぞれの異性体シフトは -0.220 mm/sec および $+0.597\text{ mm/sec}$ と得られた。前者は Fe^{4+} イオンに相当し、後者は Fe^{3+} イオンに相当する吸収線であると判断し、それらの強度比を計算したところ、 $\text{Fe}^{4+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{4+}) = 0.67$ となり化学分析より求めた値 0.62 と比較的よく一致している。しかし Fe^{4+} の異性体シフトは Shirane et al. ²⁾ により求められた $+0.01\text{ mm/sec}$ 、また Gallagher et al. ⁴⁾ により求められた SrFeO_3 に対しての値 $+0.055\text{ mm/sec}$ および、 $\text{SrFeO}_{2.86}$ での Fe^{4+} の値 $+0.022\text{ mm/sec}$ とはかなりの差がみられる。さらに Fe^{3+} の異性体シフトも Shirane et al. の $+0.46\text{ mm/sec}$ および Gallagher et al. の $+0.485\text{ mm/sec}$ よりもいくぶん高速度側に得られている。しかも本研究で得たスペクトルの線巾は上記の両者らのスペクトルの線巾と比較して約2倍の巾を持つ。Gallagher らの試料 $\text{SrFeO}_{2.86}$ は 1400°C より空气中で徐冷により得られたものであるが、本研究で用いた試料は 1100°C で焼成後、air

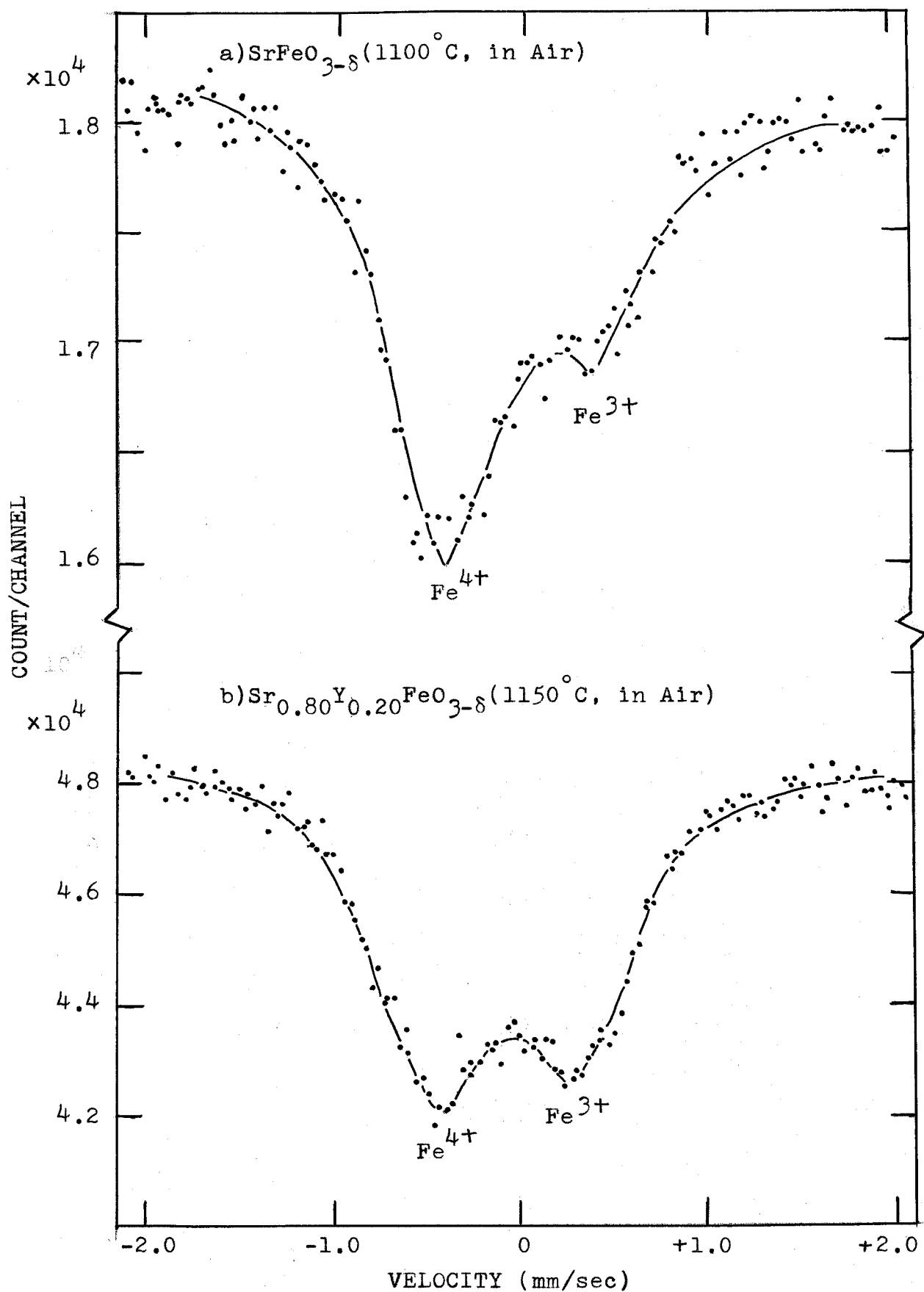


Fig. 7.2 Mössbauer Spectra of $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ and $\text{Sr}_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Air.

quenchしたものであるから、高温状態での構造が保たれていると考えられる。すなわち、構造の乱れ、酸素欠陥の増加によって（化学分析より求めた組成式 $\text{SrFeO}_{2.81}$ ）、局所的に電場勾配を生ずることにより、quadrupole splitting を伴い、見掛け線幅が広く得られていると推定されたが、このスペクトルからは quadrupole splitting の大きさを求めることはできなかった。また異性体シフトが文献値と一致しないこともこのようなことに原因していると考えられる。構造の不規則性に関しては MacChesney et al.^{a.14)} は 1400°C より空气中で 20°C/hr の割合で徐冷して得た $\text{SrFeO}_{2.84}$ ではすでに酸素欠陥の規則配列によって、立方ペロフスカイト構造から正方晶系に変わることが報告されているが、本研究で用いた $\text{SrFeO}_{2.81}$ （実際は Sr の蒸発により、この値よりも多くの酸素欠陥量を持つと考えられている）では立方ペロフスカイト構造を保っていることから上述の推定が正しいことを裏づけている。

$\text{Sr}_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{FeO}_{3-\delta}$ のメスバウワーススペクトルは Fig. 7.2.b に示す。ほぼ強度の等しい2本の吸収線の異性体シフトは -0.283 mm/sec 、 $+0.440\text{ mm/sec}$ である。 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ のスペクトルとの比較対照から、前者は Fe^{4+} 、後者は Fe^{3+} に対するスペクトルである。 Fe^{3+} イオンの異性体シフトはほぼ文献値と一致するが、 Fe^{4+} イオンの異性体シフトは $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ のそれよりもさらに負側にシフトしている。また両吸収線の強度比、 $\text{Fe}^{4+} : \text{Fe}^{3+} = 0.52 : 0.48$ は化学分析より求めた値とよく一致している。この試料のスペクトルの線幅も $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と同程度に広いが、この原因も同じであろうと考えられる。

7.3.2 LaFeO_3 および YFeO_3 のメスバウワー効果

空气中 1200°C で焼成した LaFeO_3 、および 1300°C で焼成して得た YFeO_3 について、メスバウワー効果を調べた。線源は Cu にドーピングした ^{57}Co で、 $\pm 10\text{ mm/sec}$ の等加速度運動させて、200チャンネル波高分析装置で解析した。得られたメスバウワースペクトルを Fig. 7.3 に示す。これより解るように、それぞれ6本に分張した magnetic hyperfine structure を持つ。Table 7.2 にメスバウワーパラメーターを格子定数および文献値とともに与える。この表において、Hint. は内部磁場、 Q は四極子分張、I.S. は異性体シフトを示す。異性体シフトは LaFeO_3 が $+0.396\text{ mm/sec}$ で、 YFeO_3 では $+0.387\text{ mm/sec}$ でともに酸素6配位での Fe^{3+} の異性体シフトの値であるが、 YFeO_3 の方がわずかに低速度側に求められている。この両試料の単位組成当りの体積を計算すると、 LaFeO_3 が $60.6\text{ \AA}^3$ 、 YFeO_3 では $56.0\text{ \AA}^3$ となり YFeO_3 の方が小さい。したがって、格子の膨張すなわち Fe-O 距離の増大は異性体シフトを高速度側にシフトしており、7.2.2 で述べたことと一致している。

また YFeO_3 では quadrupole splitting は認められなかったが、 LaFeO_3 ではわずかながらそれが認められている。一方、X線的には LaFeO_3 は立方ペロフスカイト構造に非常に近く、 YFeO_3 は立方相から斜方相への歪みが著しいことが知られているが、 Fe イオンの周囲の酸素八面体に関する限り、むしろ YFeO_3 の方が正八面体に近いと考えべきであろう。Geller および Wood^(a.35) は一連の orthoferriite のX線的研究の際、 LaFeO_3 は格子定数から考えると非常に立方ペロフスカイトに近いが、示差熱分析を用いて構造変化を調べたところ、 LaFeO_3 と同形である GdFeO_3 が 700°C で斜方相から立方相に転移するが、 LaFeO_3 は 845°C まで昇温しても、この転移が起らないことから判断して、 LaFeO_3 はそれほど立方相に近い

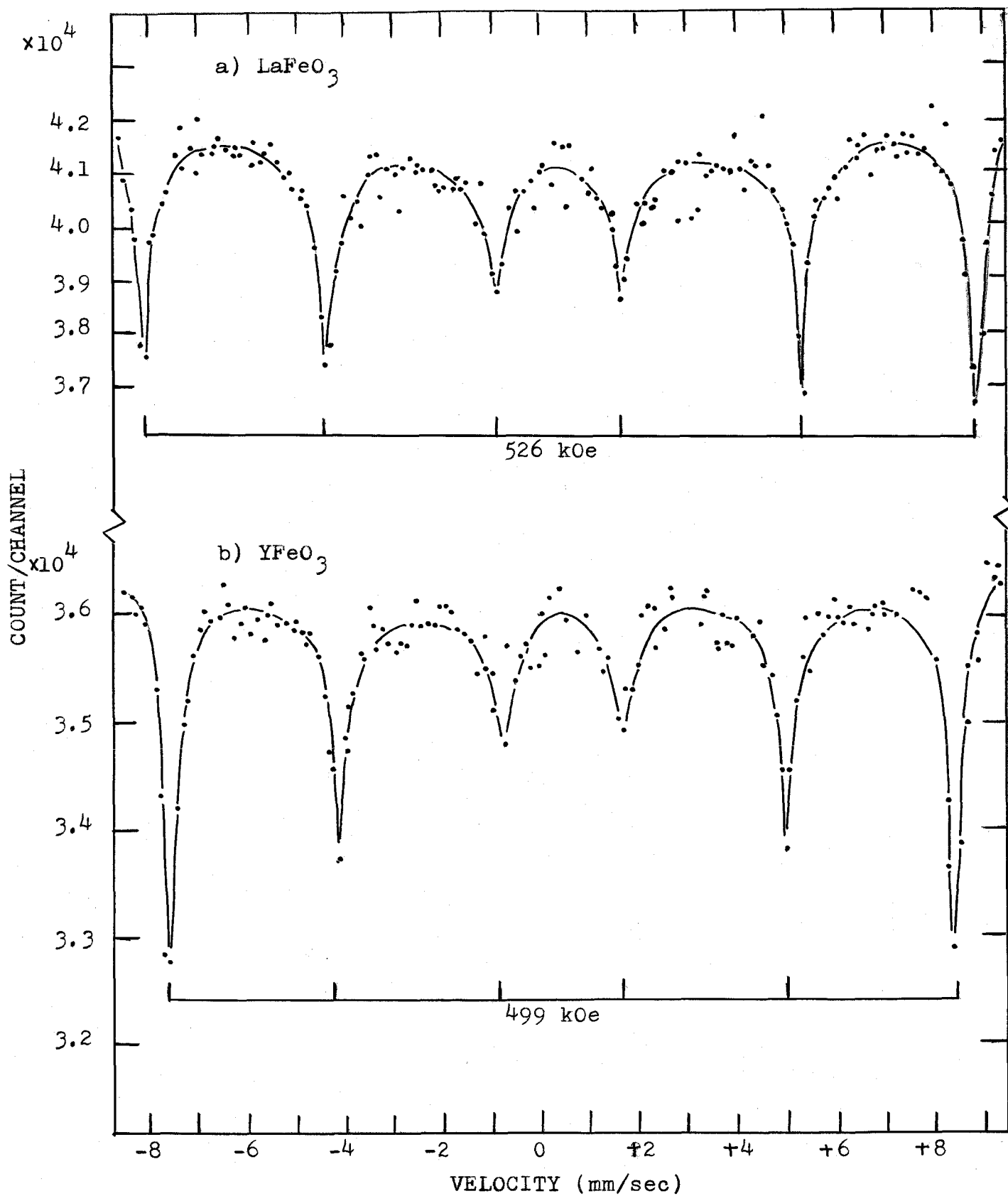


Fig. 7.3 Mössbauer Spectra of LaFeO_3 and YFeO_3

Table 7.2 Mössbauer Parameters of LaFeO_3 and YFeO_3

compound	lattice constant			$H_{\text{int.}}$ (kOe)	I.S. (mm/sec)	ξ (mm/sec)	author
	$a_o(\text{\AA})$	$b_o(\text{\AA})$	$c_o(\text{\AA})$				
LaFeO_3	5.527	5.558	7.863	526	0.396	0.056	Yamamura
				480	0.432		Shimony & Knudsen ⁷⁾
	5.556	5.565	7.862	520			Gallagher et al. ⁸⁾
YFeO_3	5.279	5.591	7.591	499	0.387	0	Yamamura
				495	0.390	0	Eibschütz et al. ³⁵⁾

構造ではないと結論しているが、このメスバウワーの結果からも、このことを暗示している。

また、内部磁場は LaFeO_3 の方が大きく求められているが、これは YFeO_3 の Néel 温度が 643°K で、 LaFeO_3 のそれは 750°K と LaFeO_3 の Néel 温度が高いことと密接な関係があると考えられる。

Shimony および Knudsen⁷⁾ は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 系において、Néel 温度と内部磁場との関係を議論しているが、その際、 LaFeO_3 の内部磁場を 480 kOe と求めてあるが、本研究で求めた 526 kOe は Gallagher の値と一致し、その値を用いれば、Néel 温度が低下するにつれて、内部磁場の大きさは小さくなるという関係を得る。

7.3.3 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ および $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ のメスバウワー効果

空气中、 1100°C で焼成したフラウンミラーライト構造の $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ および 1100°C で真空焼成 ($\sim 10^{-3}\text{ mmHg}$) して得られた $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ についてのメスバウワー効果を調べた。線源は前節と同様、 Cu 中に ^{57}Co をドーパしたものを、 $\pm 10\text{ mm/sec}$ の範囲を等加速度運動させた。得られたスペクトルを Fig. 7.4 に示す。これらのスペクトルは LaFeO_3 、 YFeO_3 と同様 magnetic hyperfine structure よりなるが、やや複雑でそれぞれ 6 本に分裂した 2 組のスペクトルよりなる。これは $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 中で酸素 4 配位および 6 配位の結晶学的に異なった 2 種の Fe 位置が存在することによって生じたものである。またそれぞれの吸収線の間隔は大きな quadrupole splitting を伴うことにより等しくなっている。このスペクトルより得られたメスバウワーパラメーターを Table 7.3 に、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ と同形の $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の文献値⁵⁾ とともに与える。この表における E と ΔE_Q の関係は (7) 式によって示されている。

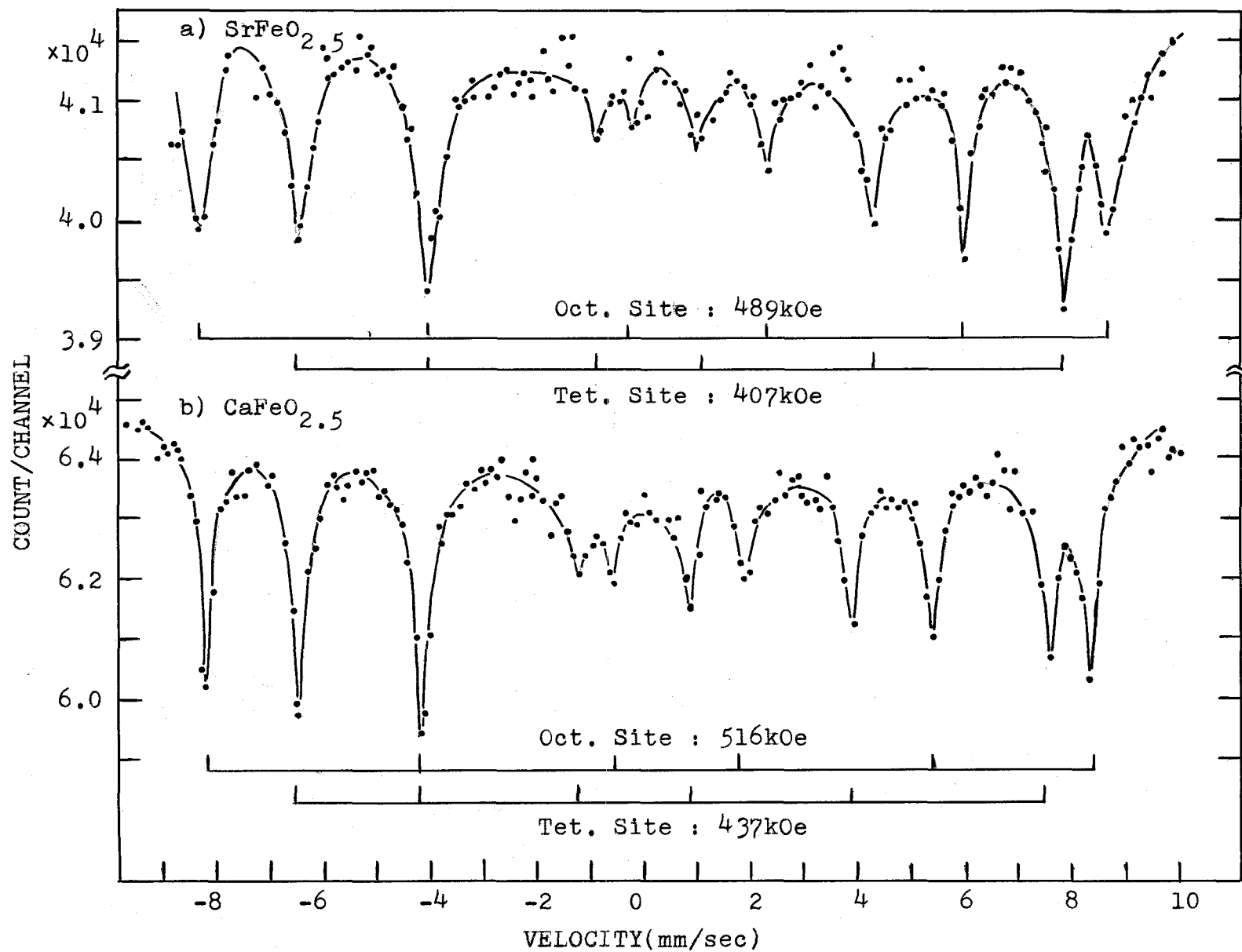


Fig. 7.4 Mössbauer Spectra of $\text{SrFeO}_{2.5}$ and $\text{CaFeO}_{2.5}$.

Table 7.3 Mössbauer Parameters in the Brownmillerite Phases

specimen	site	Hint(kOe)	I.S.(mm/sec)	ξ (mm/sec)	$4E_Q$ (mm/sec)	authers
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	oct.	516	0.359	-0.219	0.88	Yamamura
	tet.	437	0.166	0.332	-1.33	
	oct.	514	0.34	-0.26	1.04	Whitefield ¹¹⁾
	tet.	437	0.19	0.34	-1.36	
	oct.				1.40	Grant ¹⁸⁾
	tet.				-1.38	
$\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	oct.	495	0.235	-0.391	1.36	Yamamura
	tet.	421	0.160	0.287	-1.15	
	oct.	489	0.352			Gallagher ⁴⁾
	tet.	407	0.179			
$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	oct.	481	0.33			Gallagher ⁵⁾
	tet.	401	0.17			

Grant¹⁸⁾らの $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の穆斯堡ウワー効果の研究より得た結論によると、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 中では両位置とも、軸対称性E、F、Gを持ち V_{zz} は結晶軸のb軸方向と一致し、しかも6配位位置では $e^2qQ > 0$ 、4配位位置では $e^2qQ < 0$ であることが解っている。一方、Friedman および Shaked⁵⁷⁾、また Takeda et al.⁵⁸⁾の中性子回折の結果から、スピン方向はc軸方向であることが知られている。したがって、 $\theta = 90^\circ$ となり、(17)式は

$$\epsilon = -\frac{1}{4}\Delta E_Q$$

が得られる。この関係式を用いて ΔE_Q を算出した。一方 Whitefield¹¹⁾の求めた ϵ の値はGrantによって指摘されているように符号を誤っているので表中では訂正した符号で与えてある。その結果、4配位位置での ΔE_Q はGrantの値とよく一致しているが、6配位でのそれはあまりよい一致はみられない。これは4配位位置の V_{zz} 方向は完全にb軸方向と一致しているが、6配位の V_{zz} 方向は 20° の誤差を持ってb軸方向を向いていることに起因していると考えられる。

異性体シフトは2つの構造とも、酸素6配位の Fe^{3+} では ~ 0.35 mm/sec、4配位では ~ 0.17 mm/secと求められており、これは $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ （ガーネット）より得られた6配位、および4配位に対する異性体シフト 0.46 mm/sec、および 0.26 mm/sec²⁷⁾よりもともに 0.10 mm/secだけ低速度側に得られていることが特徴的である。

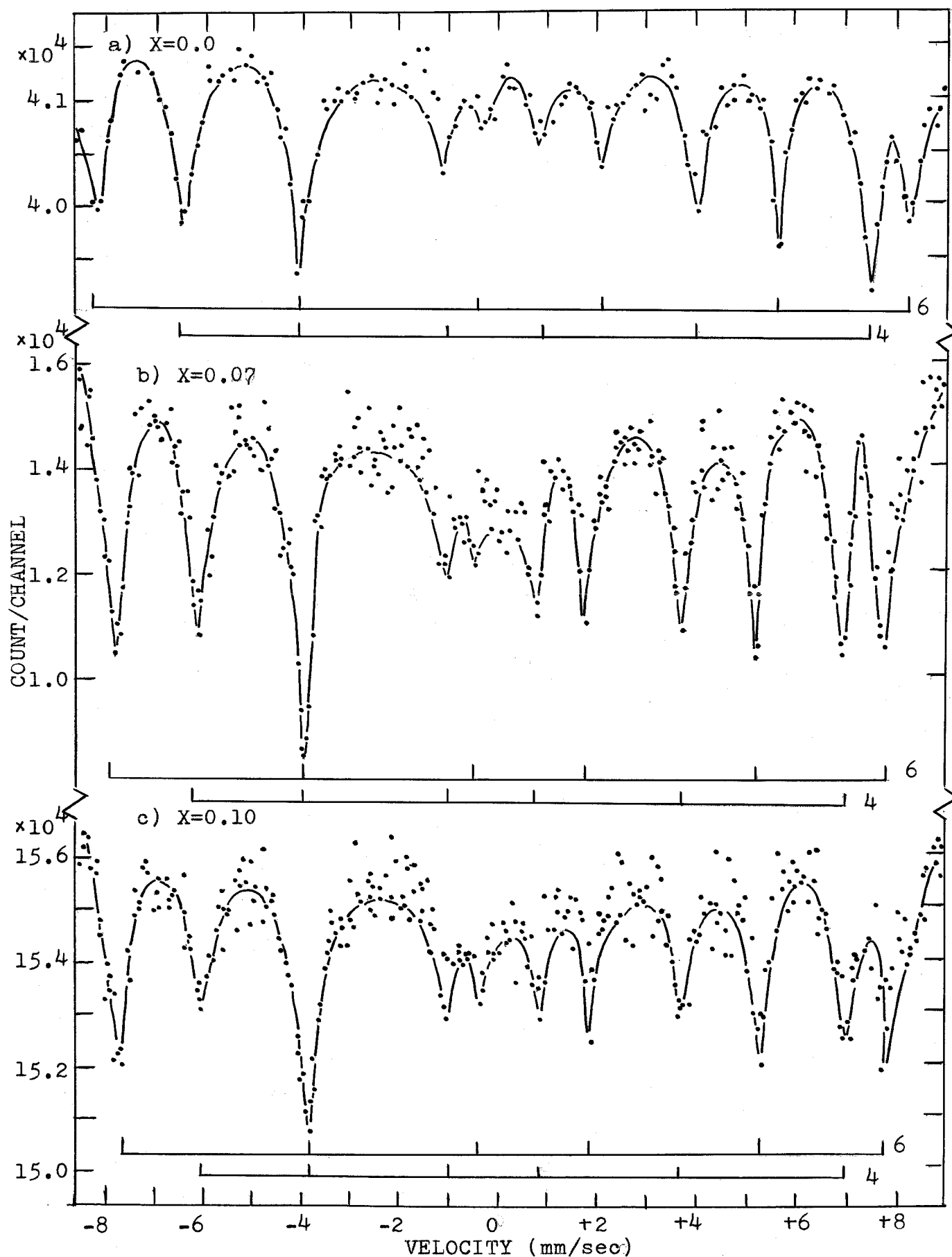
7.3.4 真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系のメスバウワー効果

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の真空焼成試料は La 固溶量の増加に伴って、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ のフラウンミラーライト構造が次第にくずれ、 $0.30 \leq x \leq 0.60$ では立方ペロフスカイト相が安定化する。しかも、 $x=0.20$ では、これらの構造変化の中間段階として、ペロフスカイト正方相の生成がみられる。このように多量の酸素欠陥の存在にもかかわらず、立方ペロフスカイト構造の安定化は結晶化学的に非常に興味ある問題と考えられ、 ^{57}Fe のメスバウワー効果により、 Fe-O の性質および Fe の周囲の酸素配位状態を調べ、ペロフスカイト構造中の酸素欠陥の本質を究明せんとした。

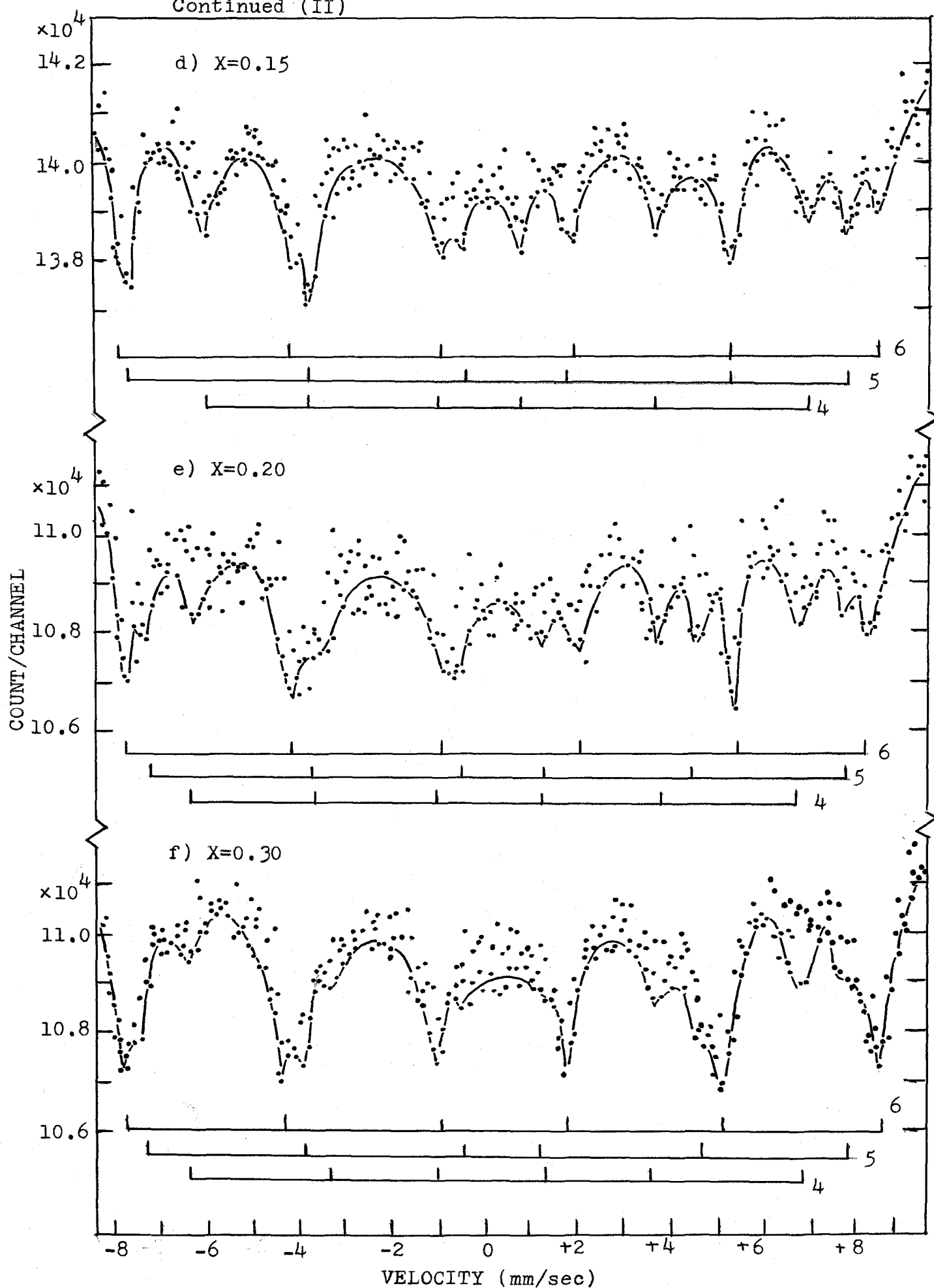
線源は Pd に ^{57}Co をドーピングしたものを、 $\pm 10 \text{ mm/sec}$ の範囲で等加速度運動させることにより、 14.4 keV の線エネルギーをシフトさせ、400 チャンネル高分析器にて γ 線を検出、解析した。実験は全て室温にて行った。

得られたメスバウワー・スペクトルは端成分である $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ とともに Fig. 7.5 に示した。a) 図には $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ のスペクトルが示され、magnetic hyperfine structure を持つ 4、および 6 配位の Fe^{3+} に相当する計 11 本の吸収線がみられる。以下、これらの吸収線を区別するために低速度側より、Grant¹⁸⁾ の命名にしたがって、J、K、L、M、N、O とし、さらに配位数を区別するため、その数字を前につけて表わすことにする。例へば 4 配位による、左から 3 番目の吸収線を 4L と称する。 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ では 4J、4O の吸収線は 6J および 6O のそれより強くなっているが、これは両位置でのメスバウワー係数（あるいは recoil-free fraction と呼ばれる）が異なることによる¹⁴⁾。これらの吸収線の強度は $x=0.07$ でほぼ等しいが、ごくわずかに、6J、6O の方が強くなっている (Fig. 7.5b)。

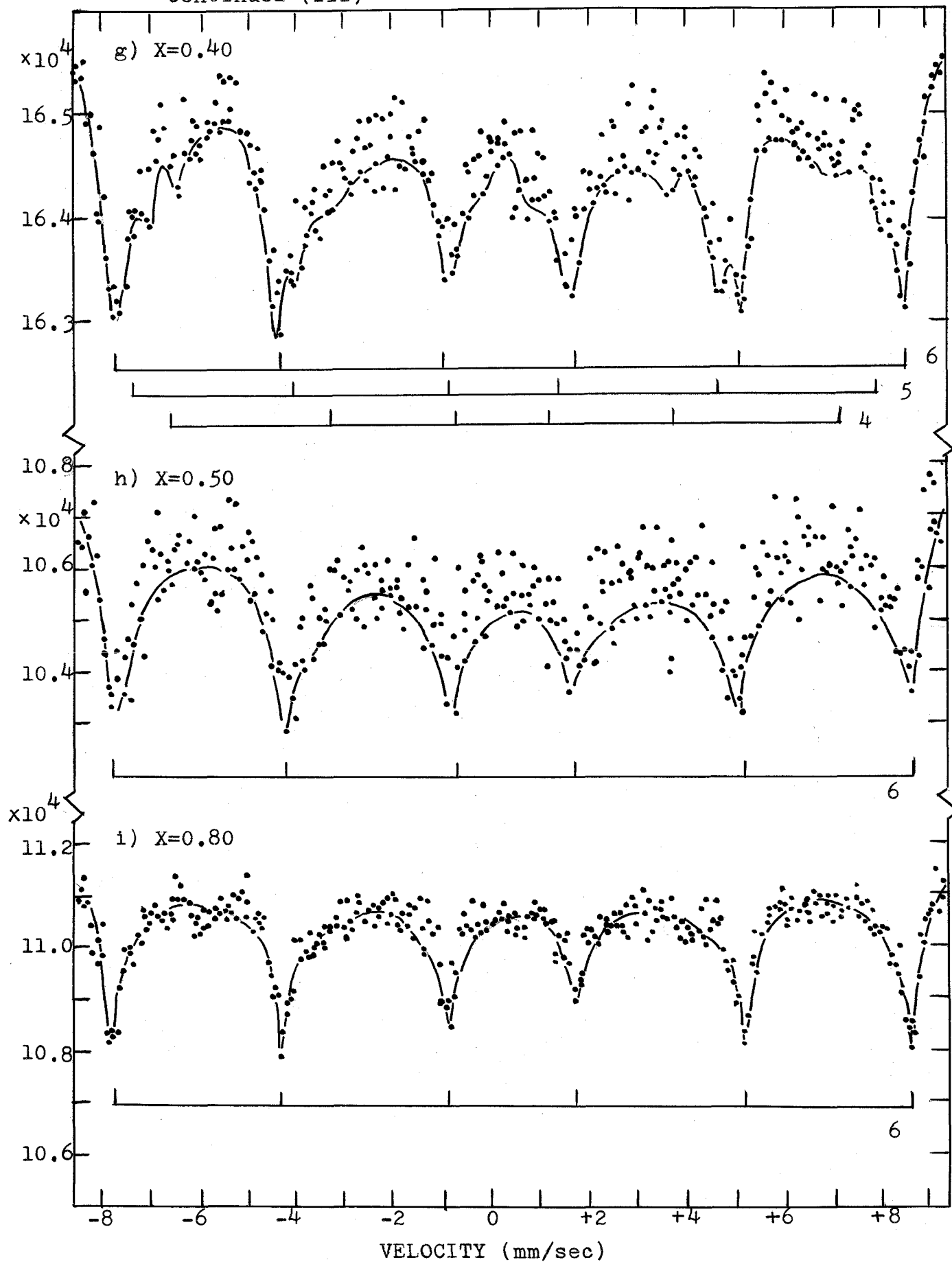
Fig. 7.5 Mössbauer Spectra in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
Annealed in Vacuum. (I)



Continued (II)



Continued (III)



この傾向は $x = 0.10$ でさらに顕著になる (Fig. 7.5.c)。

$x = 0.15$ でのスペクトルになると、40 および 60 の間に新しい吸収線が現われ、さらに $x = 0.0 \sim 0.10$ では 4K、6K の吸収線は完全に重なっているが、 $x = 0.15$ になるとこの吸収線の分張が観測されている。また他の吸収線もかなり巾が広くなるとともに、左右の対称性がくずれ、結局 Fig. 7.5.d に示すように 3 種類の吸収線がみられる。しかもこの組成における 6 配位および 4 配位の吸収線の強度はほぼ等しい。これは 40、60 の吸収線の比較より明らかである。 $x = 0.15$ で、15% の酸素が過剰に固溶するが、この酸素が全て 4 配位から 6 配位への変化に寄与したと仮定しても、6 配位と 4 配位の割合は 1.5 : 1 となり、6 配位の方が多くなるはずである。ところが実際は両者の強度はほぼ等しく現われていることから判断して、固溶酸素は全て 4 配位から直接 6 配位への変化は起さないと推定される。一方この組成での 6 配位の Fe の異性体シフトは 0.380 mm/sec 、内部磁場は 515 kOe 、また内部磁場の存在下での *quadrupole splitting*, ϵ は -0.108 mm/sec であり、4 配位での値はそれぞれ、 0.136 mm/sec 、 411 kOe 、 $+0.150 \text{ mm/sec}$ である。さらに新しい吸収線の異性体シフト、内部磁場、 ϵ の値はそれぞれ 0.326 mm/sec 、 488 kOe 、 -0.326 mm/sec と得られ、異性体シフトおよび内部磁場の大きさは 4 配位と 6 配位の中間の値になっていることが特徴である。

$x = 0.20$ では正方ペロフスカイト相であるが、この組成ではさらに 6N の吸収線が明瞭に分張し、 $x = 0.15$ の組成でのスペクトルと同様、3 種の吸収線がみられる。また、 $x = 0.30$ になると X 線的には立方ペロフスカイト構造であることはすでに述べたが (5.3)、依然として、かなりの 4 配位に相当する吸収線が残っている。(Fig. 7.5.f.)。

$x = 0.40$ では 4 配位の吸収線はまだみられるが、その強度は著しく弱くなっている。 $x = 0.50$ になるともはや、4 配位および新しい吸収線の識別は不可能で、結局 6 配位のみによる吸収線であるとして解析した。しかしながら、全体として線幅が広く、 LaFeO_3 (Fig. 7.3. a) のそれと比較すると 4 倍以上になっていることから、Fe の周囲の酸素の配位状態はかなり乱れていると考えてよい。これが $x = 0.80$ の LaFeO_3 相の組成範囲になると比較的線幅は狭くなるが、まだ LaFeO_3 の 2 倍ほどの線幅を持つ。

一方、 $x = 0.15, 0.20, 0.30$ での吸収線の強度変化を調べると、6 配位の吸収線が徐々に強まっているが、それに反して 4 配位の吸収線の強度はほとんど変化しない。この事実もまた酸素の固溶とともに 4 配位が直接 6 配位に変ってゆくという考え方を否定するものである。

このように $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 中の Sr^{2+} の一部を La^{3+} で置換固溶するにつれて導入された過剰の酸素の効果を考える時、単純に 4 配位から 6 配位に変化させるのではないことが、この実験より判明したが、ここで得た穆斯バウワー・スペクトルの変化を詳しく調べることによって $x = 0.30$ 以上での立方ペロフスカイト相の酸素欠陥についてある程度の知見が得られた。すなわち、X 線的には立方ペロフスカイト相であるにもかかわらず、依然として 4 配位の Fe が存在していることが確認された。また酸素の固溶に伴い、 $x = 0.15 \sim 0.40$ の組成範囲で新しく生じた未知の吸収線についての考察を試みる。この新しい吸収線の特徴をまとめると以下のようである。

- (1) 異性体ミフトは 4 および 6 配位のその間の値をとり、その組成変化はほとんどない。
- (2) 内部座場の大きさは 4 および 6 配位の中間値になるが 6 配位のそれにやや近い。

(3) *Quadrupole splitting* の大きさおよび方向は 6 配位のそれと同じで、立方相に入るとともに急激に減少している。

(4) 組成を通じて、強度変化はほとんどない。

他方、この新しい吸収線の帰属に対して、次のような可能性が考えられる。

(1) 鉄を含む不純物の存在による。

(2) 真空焼成および La^{3+} の固溶による Fe^{2+} の生成。

(3) 真空度不足による Fe^{4+} の残存。

(4) $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ のフラウンミラーライト相中の 4 配位とは異なる 4 配位。

(5) 同構造中の 6 配位とは異なる 6 配位。

(6) 4 配位から 6 配位への移行の際の 5 配位による。

ここで X 線回折、および後述 (第 9 章) の磁気測定による限り、不純物の混在は先ずないと考えられ (1) の可能性は否定される。また異性体シフトが 4 と 6 配位の間値を示していることから (2) および (3) も否定される。一方フラウンミラーライト構造の *b* 軸は酸素の固溶によって急激に増加することから、少なくとも Fe の配位数は増加していると考えられ (4) の可能性はあり得ない。さらに (5) に関してまず予想されることは、フラウンミラーライト相中で LaFeO_3 型 6 配位が局部的に存在することであるが、異性体シフトおよび内部磁場の大きさが LaFeO_3 のそれと一致しないこと、および *quadrupole splitting* の値が組成に応じて変化することから判断して (5) もまた否定される。

以上の考察から (6) の可能性、すなわちこの新しい吸収線は酸素の固溶によって、4 配位から 6 配位に移行する際生じた 5 配位の Fe^{3+} による吸収線であると推定され、またこの 5 配位の Fe の存在は 4 配位と 6 配位の吸収線の強度の組成変化の際の異常を矛盾なく説明できる。Van Soest⁽³²⁾ はスピネルおよびガーネットの 4、6

配位のメスバウワーパラメーターを整理して、異性体シフトおよび内部磁場は Fe の周囲の酸素の作る多面体の大きさによってほぼ決まることを報告しているが、5配位での異性体シフト、内部磁場の大きさは彼の考えを支持するものである。しかし、この5配位と推定される吸収線の *quadrupole splitting* の大きさが比較的小さいことから対称性の高い配位多面体でなければならぬ。したがって正方錐型よりもむしろ三方両錐型の5配位に近く、またその大きさが組成によって種々変ることから、酸素欠陥数により歪みの度合いが異なるためであろうと考えられる。

Table 84にはそれぞれの配位に相当するメスバウワーパラメーターの組成に対する値を示した。また異性体シフトおよび *quadrupole splitting* の組成変化の様子をそれぞれ Fig. 76, Fig. 77に示す。異性体シフトの組成変化は6配子で La 固溶量とともにまず急激に増加し、立方パーロフスカイト相になるとほぼ一定になり、やがて LaFeO_3 の6配位 Fe^{3+} に一致する。一方4配位の異性体シフトの変化はかなり複雑で $x=0.20$ までは急激な減少がみられるが、 $x=0.20$ 以上で直線的に増加し、この延長が $x=0.50$ で、この組成は4配位の吸収線がみられなくなる組成である。

quadrupole splitting の組成変化は結晶の対称性と考え併せると興味深い。すなわちブラウンミラーライト相を保つ $0.0 \leq x \leq 0.10$ の間では $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の両位置の *quadrupole splitting* とほぼ等しい大きさであるが、La 固溶量の増加に伴って、正方相次いで立方相へと変化するにしたがって急激に減少し、完全な立方相中ではほぼ零になる。

内部磁場の組成による規則的な変化はみられず、ほぼ一定で6配位、5配位および4配位に対してそれぞれ ~ 510 、 ~ 480 、 ~ 410 kOe が得られている。しかし6配位の内部磁場は La 固溶量が少ない間は $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の6配位のそれに近く、固溶量が多くなるとむしろ LaFeO_3 の内部磁場に近くなることが解った。

Table 7.4 Mössbauer Parameters in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
Annealed in Vacuum.

comp.(x)	C.N.	H _{int.} (kOe)	I.S.(mm/sec)	$\mathcal{E}$ (mm/sec)
0.0	6	495	0.235	-0.391
	4	421	0.160	0.287
0.07	6	492	0.340	-0.340
	4	414	0.204	0.285
0.10	6	483	0.367	-0.340
	4	408	0.190	0.298
0.15	6	515	0.380	-0.109
	5	488	0.326	-0.226
	4	411	0.136	0.150
0.20	6	502	0.367	-0.104
	5	472	0.284	-0.066
	4	411	0.079	0.025
0.30	6	505	0.380	0
	5	472	0.285	-0.068
	4	414	0.136	0.028
0.40	6	514	0.385	0
	5	483	0.275	0
	4	434	0.248	0
0.50	6	512	0.386	0
0.80	6	521	0.385	0
1.00	6	526	0.396	-0.056

remarks

* C.N.; coordination number of Fe.

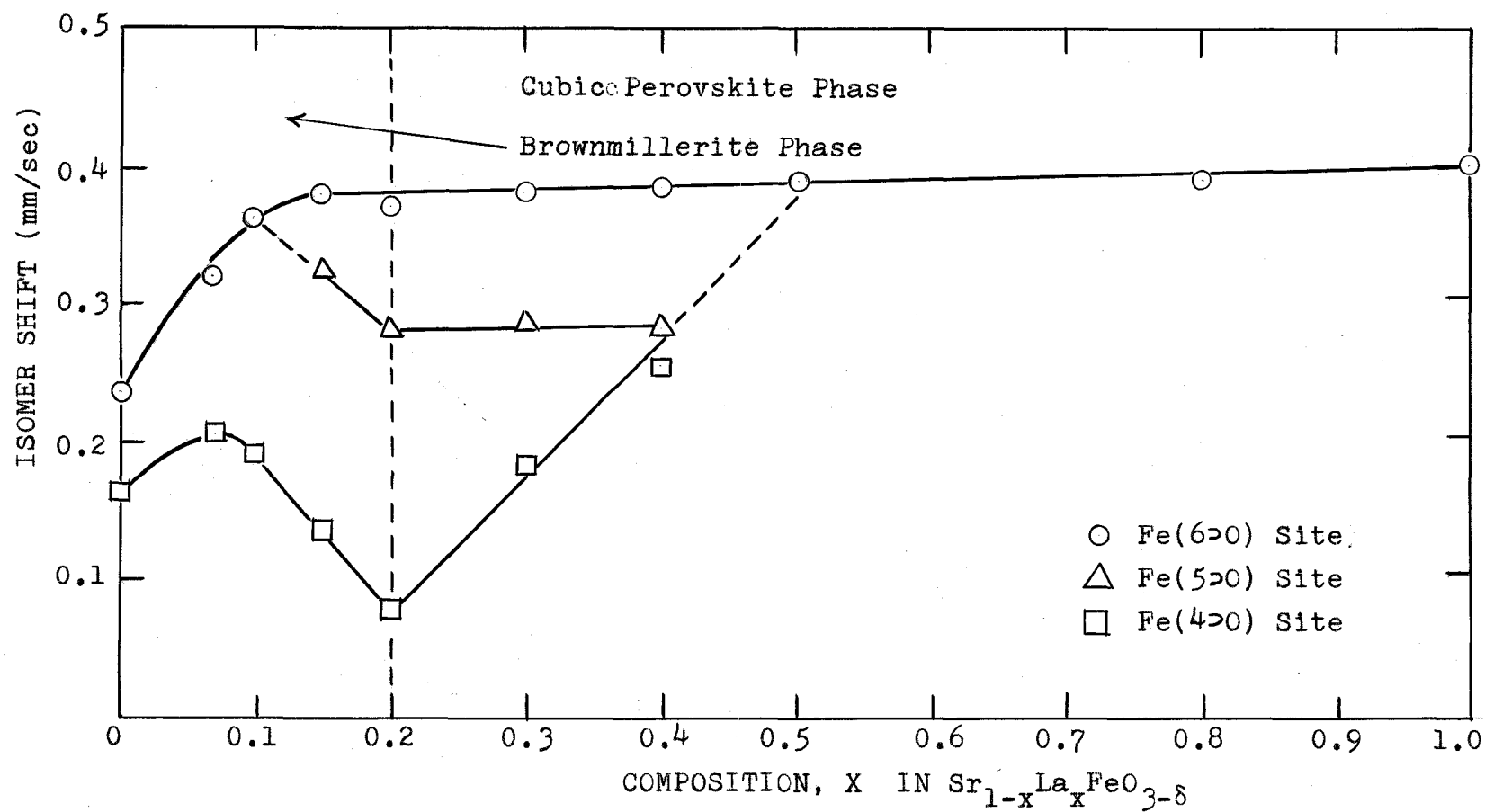


Fig. 7.6 Isomer Shift vs. Composition in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

Source : ^{57}Co in Pd.

Range : 10mm/sec and 400 Channels, at Room Temperature.

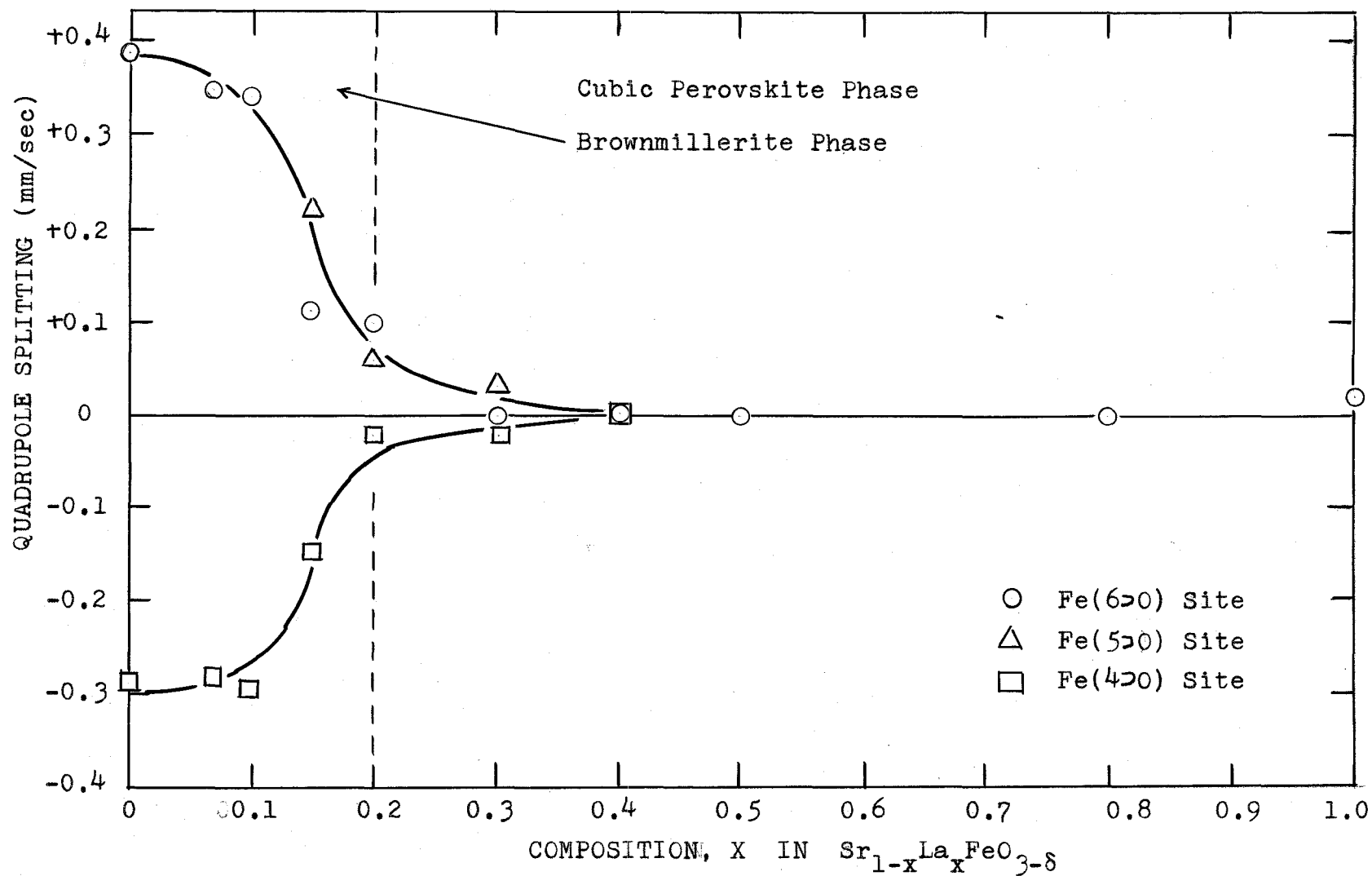


Fig. 7.7 Quadrupole Splitting vs. Composition in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
Annealed in Vacuum.

Source : ^{57}Co in Pd.

Range : 10mm/sec, 400Channels. at Room Temperature

7.3.5 真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系のメスバウワー効果

真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系は X 線的研究によつて、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ のブラウンミラーライト相に Y が固溶するにつれてブラウンミラーライト相がくずれ、 $x = 0.15 \sim 0.30$ の組成範囲で立方ペロフスカイト相の生成が観測されている。この範囲における立方ペロフスカイト相は $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系と同様、多量の酸素欠陥の存在にもかかわらず安定相として生成することは結晶化学的に非常に興味ある問題であるため Fe の周囲の酸素の配位状態を調べることを主な目的としてメスバウワー効果の研究を試みた。試料は 5.2 で用いた試料と同じであるが、この中、立方ペロフスカイト単一相である $x = 0.15$ 、 0.20 、 0.25 、 0.30 の 4 種の試料を選んで測定を行った。測定条件は $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系のそれと同じである。

得られた 4 種のメスバウワー・スペクトルを端成分である $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ とともに Fig. 7.8 に示す。 $x = 0.15$ のスペクトルは $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ のそれと比較してかなりの差異がみられる。すなわち、4 配位の Fe による吸収線は著しく減少し、それに代わって、6J、6K の高速度側に、また 6N、6O の低速度側に、4 配位および 6 配位の吸収線とは別の吸収線が現われることを観測した。この組成での 6 配位のスペクトルの異性体シフト、内部磁場はそれぞれ 0.303 mm/sec 、 504 kOe で、また 4 配位の異性体シフト、内部磁場は 0.143 mm/sec 、 425 kOe である。新に生じたスペクトルの異性体シフト、および内部磁場は 0.303 mm/sec 、 471 kOe である。異性体シフトは 6 配位のそれと同じ値であるが、内部磁場の大きさは 6、4 配位の中間値をとる。

$x = 0.20$ の組成のメスバウワー・スペクトルは $x = 0.15$ のそれとほぼ同じである (Fig. 7.8. c)。 $x = 0.25$ になると新しい吸収

線はさらに多くなるが、この段階でも依然として少量の4配位の吸収線が残っている (Fig. 7.8. d)。 $x = 0.30$ では4配位の吸収線は完全に消えて、6配位と新しい吸収線の2種類が存在している (Fig. 7.8. e)。

$\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の立方相においても、La固溶系の場合と同様に4配位のFeが存在し、さらに新しく生じた吸収線とで、計3種の吸収線よりなるメスバウワー・スペクトルが得られた。 $x = 0.15 \sim 0.25$ では、酸素固溶量が増加するにもかかわらず、4配位の吸収線の強度にほとんど変化がないことは4配位から6配位に直接変化するという考え方を否定する。またこの新しく生じた吸収線の内部磁場が6配位と4配位の間値をとることなどから、前節の

La固溶系と同じ考察が成立し、結局5配位のFeによる吸収線であると帰属する。また *quadrupole splitting* がほぼ零であることから、三方両錐型に近く、異性体シフトの値が6配位のそれとほぼ一致していることから、Fe-Oの距離も6配位のそれに近いものと推定される。

Table 7.5 にスペクトルより求めた異性体シフト (I.S.)、内部磁場 (Hint.) および *quadrupole splitting* (ε) の値の組成変化を掲げ、さらに Fig. 7.9 には異性体シフトの組成変化を図示してある。6配位の異性体シフトは $x = 0.30$ まで直線的に増加する。また4配位のそれは $x = 0.15$ で $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の4配位の異性体シフトとほとんど変化はないが、 $x = 0.20$ で急激に増加し、これを延長すると立方ペロフスカイト構造の限界組成である $x = 0.30$ で5配位の異性体シフトと一致する。一方5配位と推定される吸収線の異性体シフトは $x = 0.15$ で6配位のそれと一致しているが、Y固溶量が増加するとわずかに減少し、 $x = 0.20 \sim 0.30$ の範囲でほぼ一定である。このように6配位異性体シフトの増加、立方ペロフスカイト相内での5

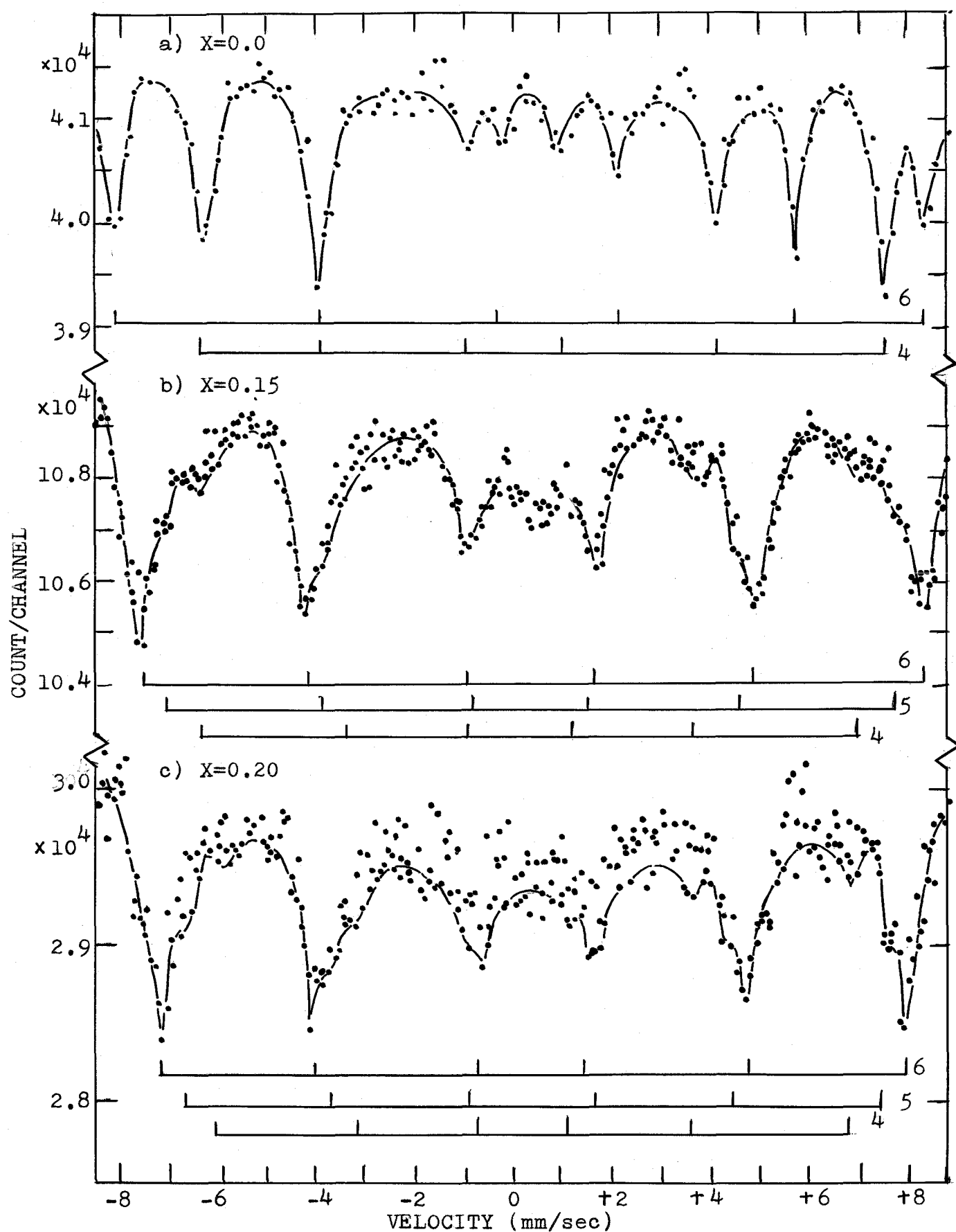
配位の異性体シフトがほぼ一定であること、また4配位のそれは急激に増加し、やがて5配位の異性体シフトに一致するという現象は $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系での異性体シフトの変化と全く同じ現象とみられる。

$\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 中での4配位および6配位の *quadrupole splitting* はかなり大きい値を示すが、 $x = 0.15$ 以上の領域での立方ペロフスカイト構造になると *quadrupole splitting* はほとんどなくなり、4配位および $x = 0.25$ 以上での6配位においてわずかにみられる程度である。

内部磁場の大きさは組成による規則的な変化はなく、それぞれの配位に対してほとんど一定値をとる。すなわち、6配位では ~ 500 kOe、5配位では ~ 470 kOe、4配位で ~ 420 kOe の値になる (Fig. 7. 10)。

以上のことから、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の $x = 0.15 \sim 0.30$ の組成範囲で立方ペロフスカイト相の出現は La 固溶系と同様、5配位の Fe の存在によって助成されることが明らかになった。

Fig. 7.8 Mössbauer Spectra in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
 Annealed in Vacuum. (I)



Continued (II)

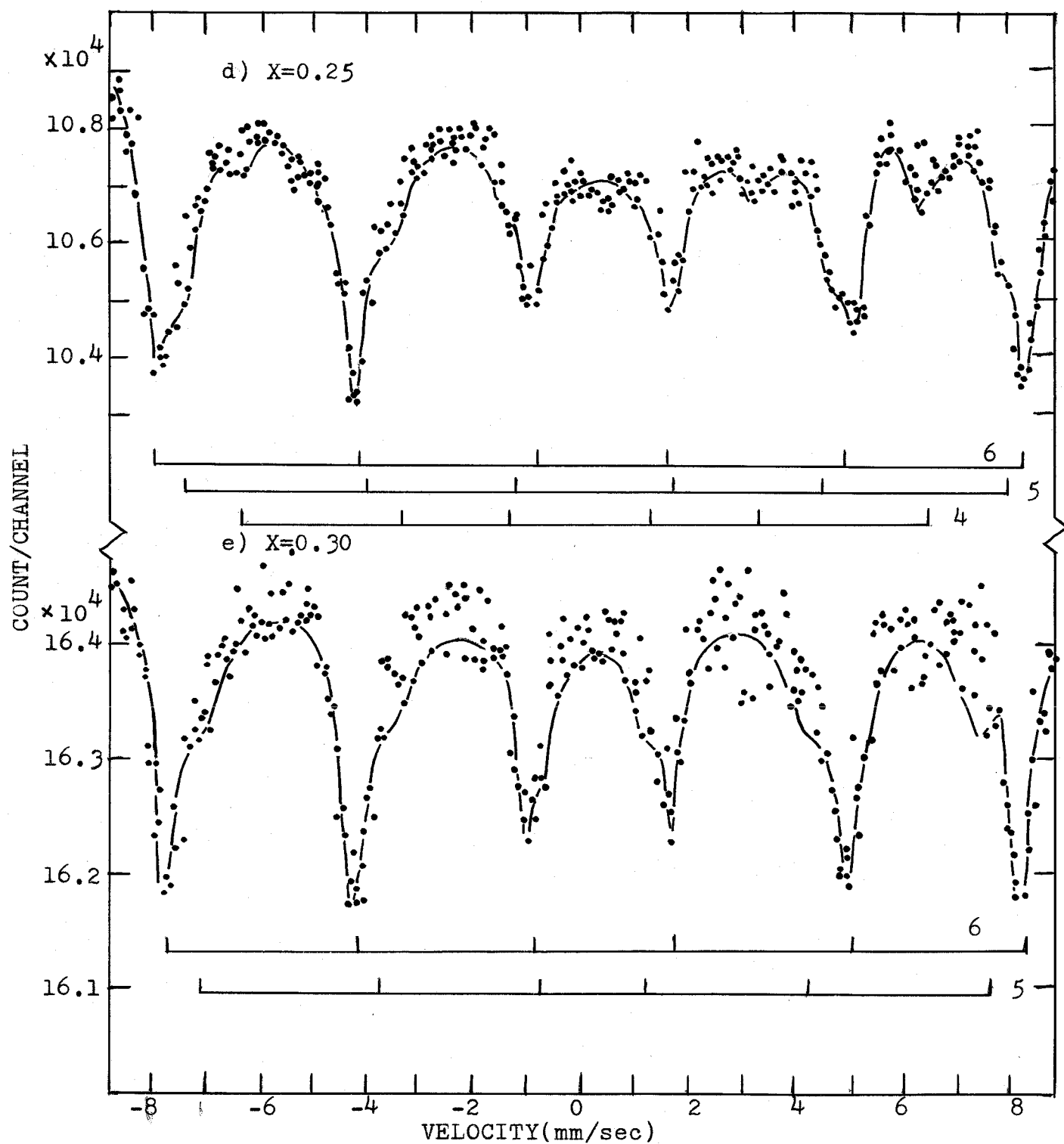


Table 7.5 Mössbauer Parameters in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
Annealed in Vacuum.

cOmp.(x)	C.N.	H _{int} .(kOe)	I.S.(mm/sec)	$\mathcal{E}$ (mm/sec)
0.0	6	495	0.235	-0.391
	4	421	0.160	0.287
0.15	6	504	0.303	0
	5	471	0.303	0
	4	425	0.143	0.083
0.20	6	500	0.315	0
	5	477	0.287	0
	4	434	0.201	0.086
0.25	6	512	0.339	-0.151
	5	487	0.275	0
	4	408	0.055	0.055
0.30	6	507	0.355	-0.097
	5	466	0.275	0
1.00	6	499	0.387	0

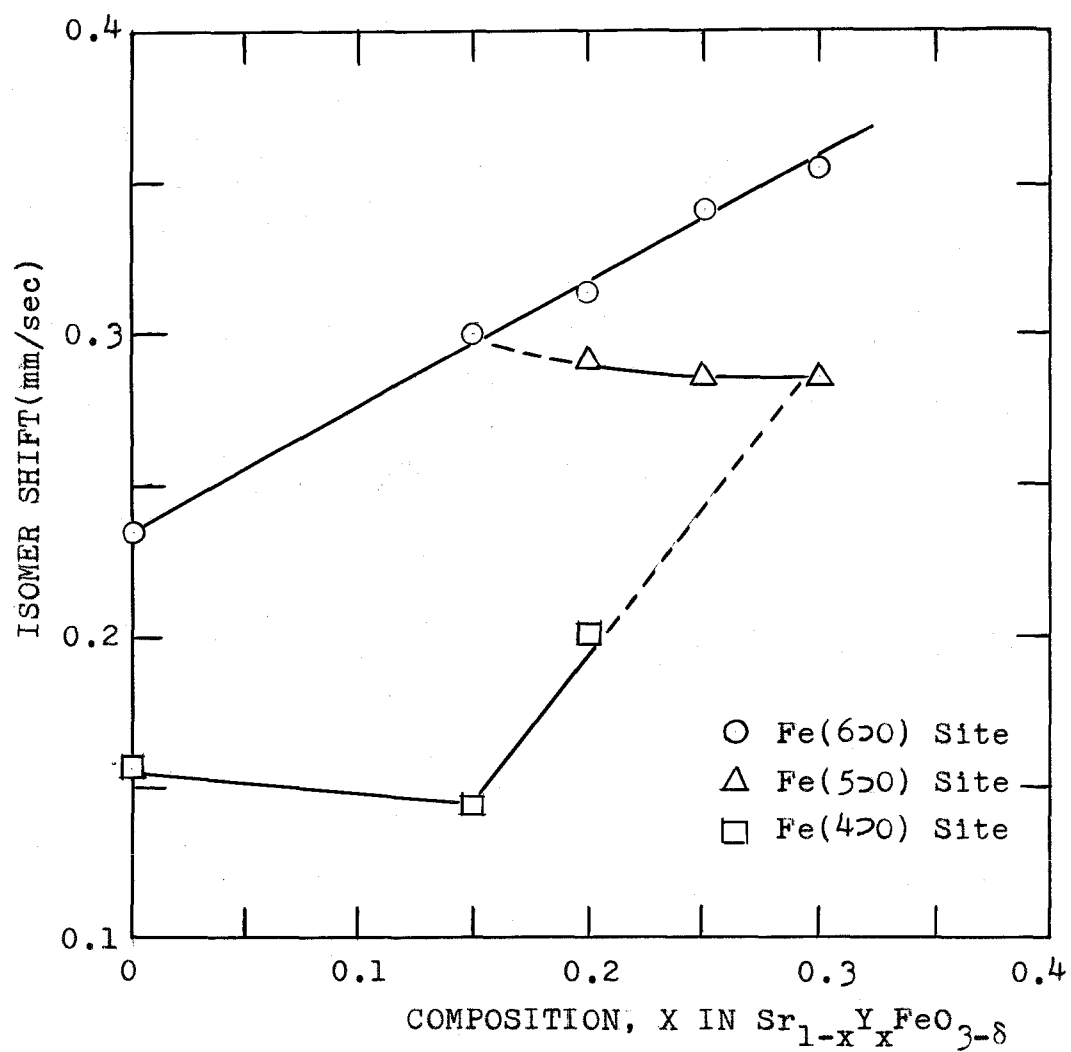


Fig. 7.9 Isomer Shift vs. Composition in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

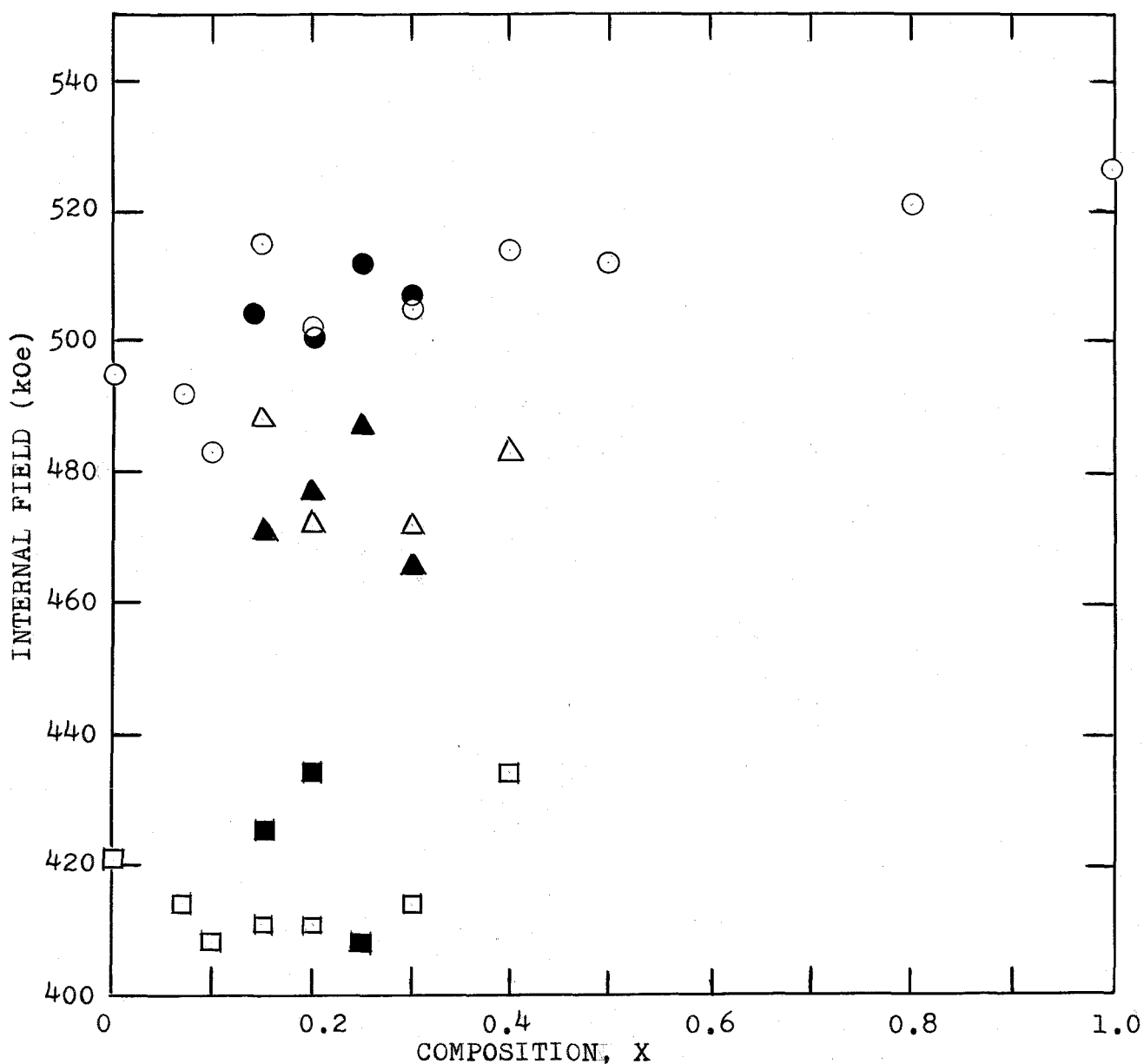


Fig. 7.10 Internal Field in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ and $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

- Octahedral Site in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.
- △ Trigonal Bipyramidal Site "
- Tetrahedral Site "
- Octahedral Site in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.
- ▲ Trigonal Bipyramidal Site "
- Tetrahedral Site "

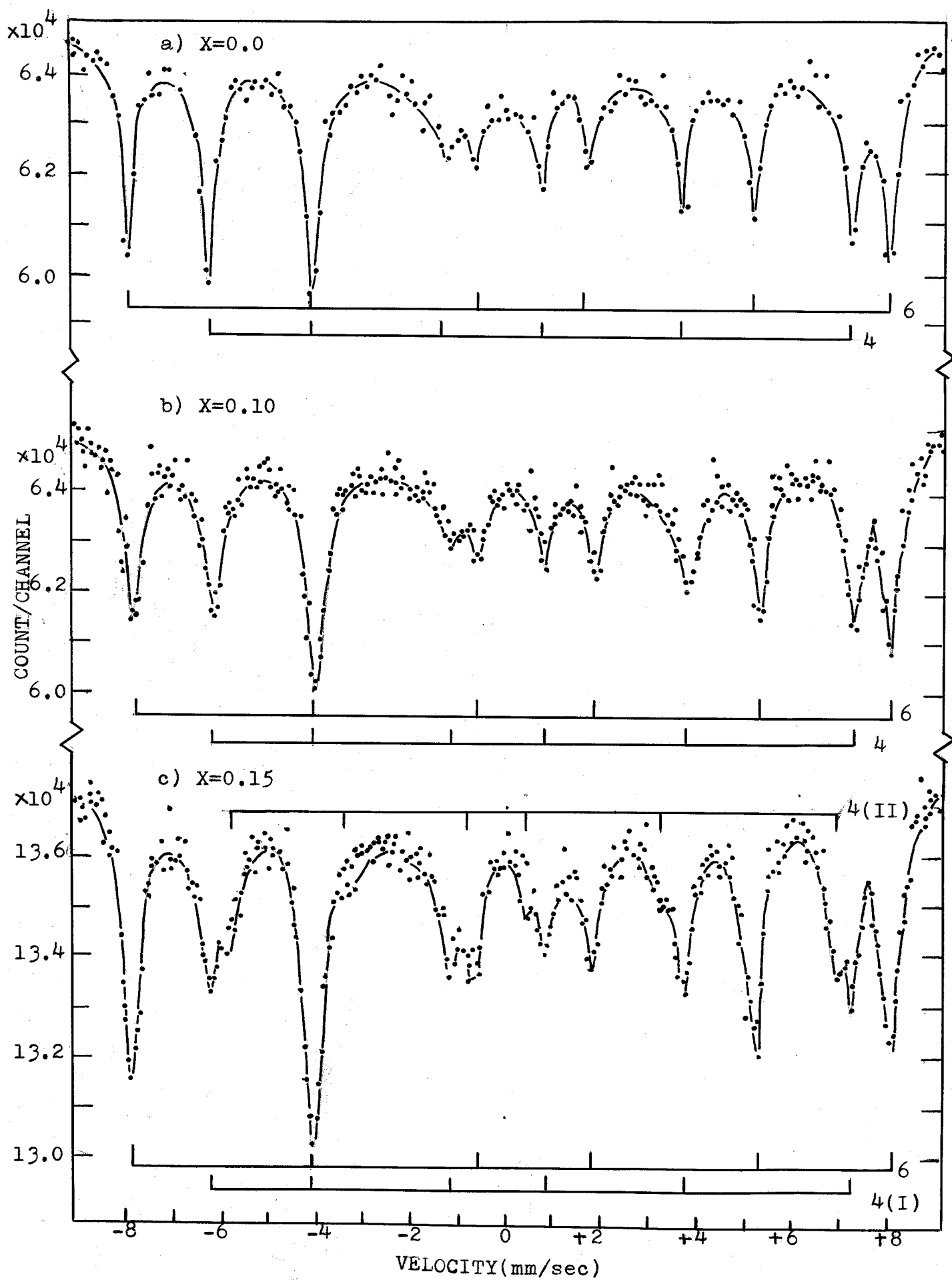
7.3.6 空气中焼成 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系のメスバウワー効果

$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ は空气中焼成によりブラウンミラーライト相として得られるが、この Ca の一部を Y で固溶置換した $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系における構造変化についてはすでに 6.2 で議論したがそこで得られた結果によると、Y が固溶するにつれて次第にブラウンミラーライト相はくずれ、 $x = 0.25$ で新しい相になる（ブラウンミラーライト II 相）。この新相は従来のブラウンミラーライト I 相での Fe の 4 配位、6 配位のくり返しにかなりの乱れがみられることから、Fe の配位の変化の様子をさらに詳細に調べるために、 $x = 0.0 \sim 0.25$ の組成に対してのメスバウワー効果を調べた。測定はすでに述べた $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ および $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系と同じ方法で行った。得られたメスバウワー・スペクトルを Fig. 7.11 に示す。

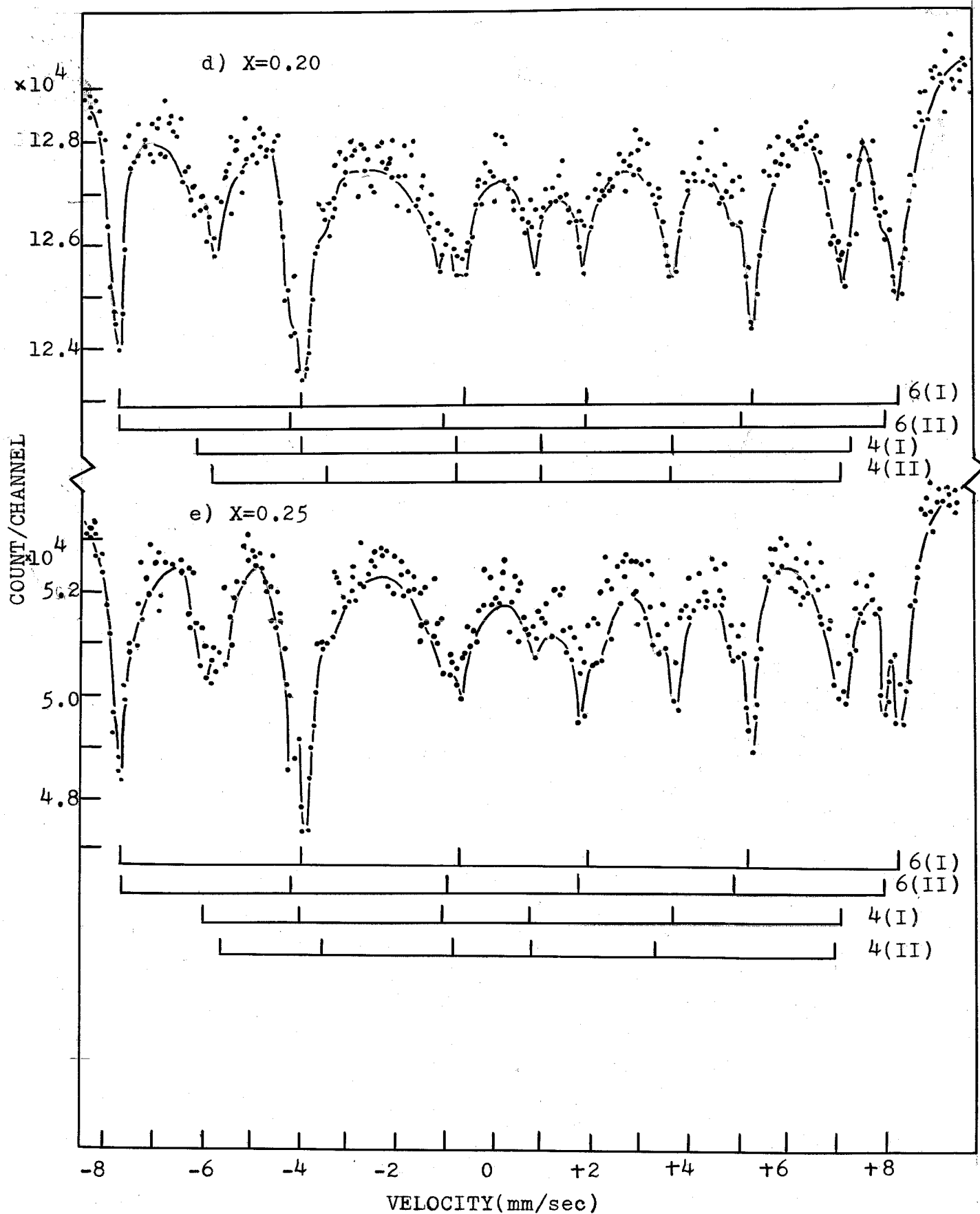
$x = 0.10$ のスペクトル (Fig. 7.11. b) は $x = 0.0$ ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) のそれとほとんど変らないが、わずかに 4 配位の吸収線の減少がみられる。さらに、 $x = 0.15$ (Fig. 7.11. c) になると、4J および 4O の吸収線が分装し、4J の高速度側、4O の低速度側に新しい吸収線がみられる。この新しく生じた吸収線は図から解りかなように 4 配位の内部磁場よりも小さい値をとる。また 4 配位の異性体シフトは 0.165 mm/sec であるが、一方この新しい吸収線の異性体シフトは 0.220 mm/sec であり、4 配位のそれより大きく、また 6 配位の異性体シフト 0.357 mm/sec よりも小さいことが解った。一方、*quadrupole splitting* は 4 配位のそれと同じ程度に大きく、方向もまた一致していることから、この新しい吸収線は従来の 4 配位の配位状態と類似していると判断して、4 (II) 配位であるとし、従来のそれを 4 (I) 配位として区別する。

$x = 0.20$ になると 4 (I)、4 (II) の強度関係は逆転し、さらに

Fig. 7.11 Mössbauer Spectra in the System $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
Annealed at 1200°C in Air.



Continued, II



6配位の60線が分張してくることから、また別の吸収線の生成が考えられた (Fig. 7.11.d)。この新しい吸収線の解析の際、6丁は60と比較して強度は著しく強く、しかも6丁線に分張がみられないことはこの6丁線は新しい吸収線と重なっているためと考える。これは Fig. 7.11.e を参照すると一層明らかである。従来の6配位の内部磁場 (505 kOe) と比較して、新吸収線のそれはわずかに小さく (497 kOe)、また4配位のそれより大きい。また異性体シフト、 $+0.192 \text{ mm/sec}$ は Fe^{3+} イオンによるものであり、しかも4(I)配位のそれに近いことが解った。また *quadrupole splitting* の大きさはむしろ6(I)とほぼ等しく、方向も同じである。以上の結果から判断して、この新しい吸収線は従来の6配位に近い配位数を持ちと考え、これを6(II)とし、従来の6配位を6(I)として区別する。

$x = 0.25$ ではX線回折の研究から知られているように、フラウンフェルライトⅡ相となる組成であるが、Fig. 7.11.e で示されているように、全部で4種のメスバウワー・スペクトルが混在している。そこでは4(I)と4(II)および6(I)と6(II)の吸収線の強さはほぼ等しくなっている。この4(II)および6(II)配位の吸収線はおそらく真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系および $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の立方ペロブスカイト相でみられる5配位のFeに相当するものであろうと考えられるが、内部磁場、異性体シフトおよび *quadrupole splitting* の値を調べると、一般的傾向として4(II)配位の内部磁場、*quadrupole splitting* の大きさおよび方向は4(I)のそれに近いが、異性体シフトはむしろ6配位のそれに近い値をとる。一方6(II)配位でも同じく、内部磁場および *quadrupole splitting* は6配位のそれに近いが、異性体シフトは4配位に近い値をとる傾向がみられることなどから総合して考えると、4(II)および6(II)配位と命名した吸

収縮は5配位とは異ったものである。

Table 7.6 にこれらの4種のメスバウワー・パラメーターを組成とともに与え、Fig. 7.12 には異性体シフトおよび *quadrupole splitting* の組成変化を示す。この図から解るように、6配位の異性体シフトは $x = 0.15$ まではほぼ一定で、 $x = 0.15$ で 6(I)、6(II) に分かれる。さらにそれ以上Y固溶量が増加すると、6(I)配位の異性体シフトは増加し、6(II)配位のそれは急激に減少し、4(I)配位の異性体シフトに近づく。また4配位の異性体シフトは $x = 0.10$ までわずかに増加し、 $x = 0.15$ で 4(I)、4(II) 配位に分かれる。4(I)配位の異性体シフトはY固溶量によってあまり変化しないが、4(II)配位の方は急激に増加する。*quadrupole splitting* の組成変化をみると、4(I)配位ではほとんど変化はみられないが、6配位では $x = 0.15$ でかなりの減少がみられる。またY固溶量によって新に生じた4(II)および6(II)配位の *quadrupole splitting* はともに、4(I)、6(I)配位のそれよりも小さく現われているのが特徴である。

Table 7.6 Mössbauer Parameters in the System $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
Annealed in Air.

comp.(x)	C.N.	H _{int} .(kOe)	I.S.(mm/sec)	ξ (mm/sec)
0.0	6	516	0.359	-0.219
	4	437	0.166	0.332
0.10	6	505	0.344	-0.262
	4	432	0.179	0.372
0.15	6	507	0.357	-0.248
	4(I)	427	0.165	0.358
	4(II)	408	0.220	0.330
0.20	6(I)	505	0.371	-0.179
	6(II)	497	0.192	-0.138
	4(I)	425	0.138	0.358
	4(II)	410	0.289	0.289
0.25	6(I)	500	0.408	-0.163
	6(II)	490	0.177	-0.095
	4(I)	411	0.177	0.367
	4(II)	406	0.285	0.285
1.00	6	499	0.387	0

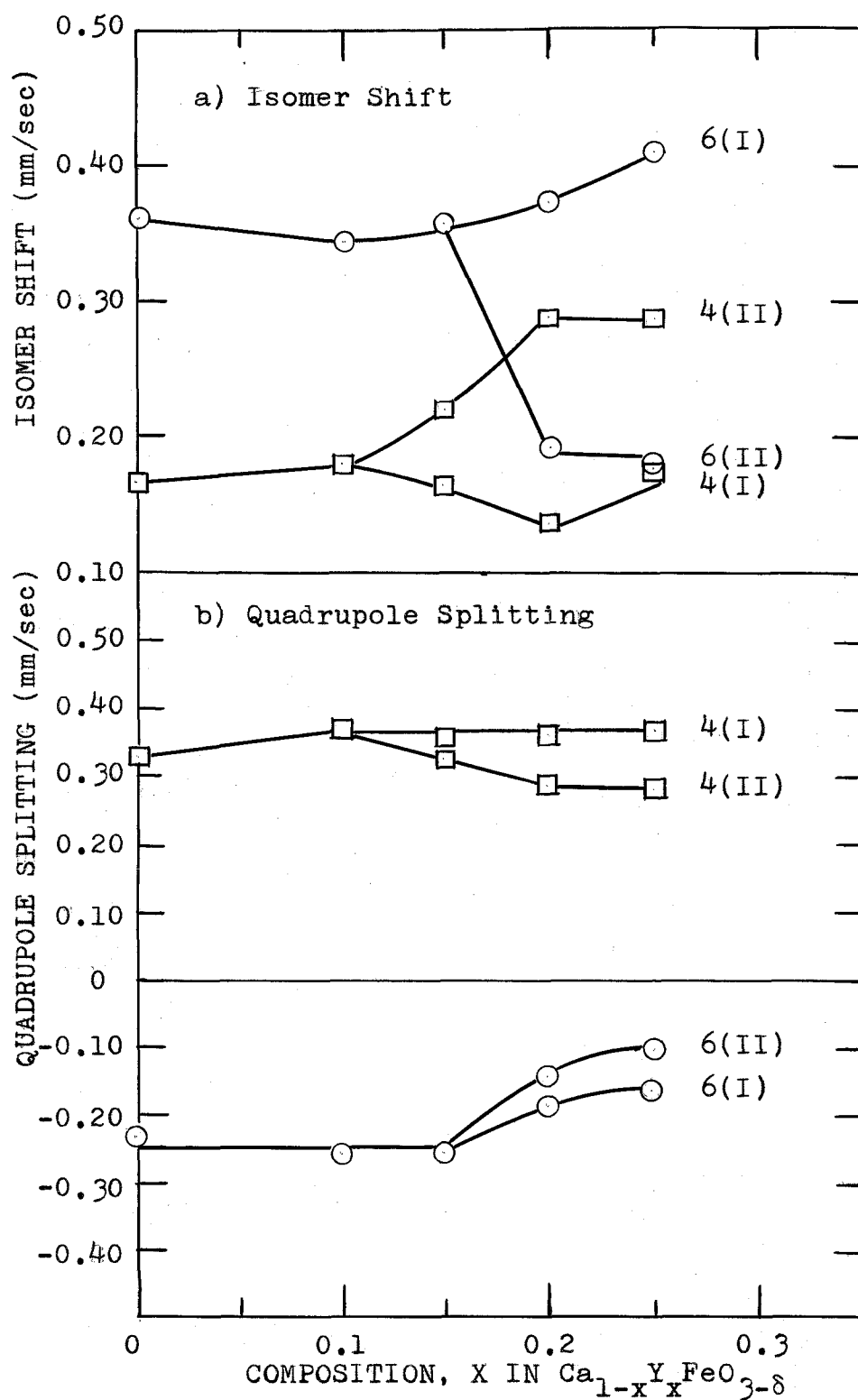


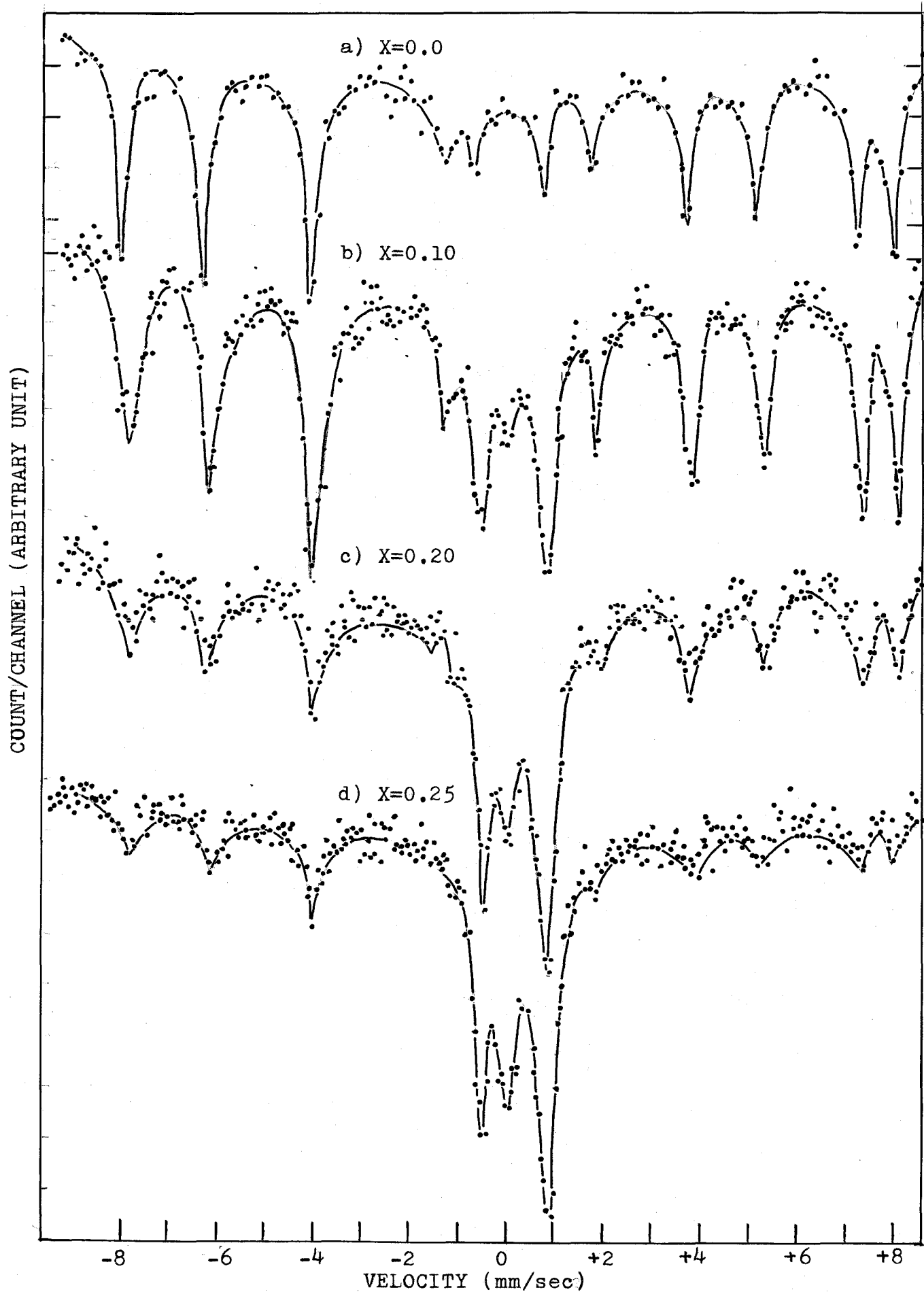
Fig. 7.12 Isomer Shift and Quadrupole Splitting in the System $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Air.

7.3.7 空气中焼成 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系のメスバウワー効果

空气中焼成 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系試料も $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系と同様、Feの一部を Ti で置換固溶すると、Ti 固溶量の増加に伴い、ブラウンミラーライト相が次第にくずれ、新に別の相が生じ、 $x=0.30$ では完全に新相の単一相になる。このブラウンミラーライト構造の変化の様子および新相中での Fe の配位状態を磁気的性質との関連において調べるため、メスバウワー効果の測定を試みた。測定条件、および方法は前節と同じである。得られたスペクトルの Ti 固溶量の増加による変化を Fig. 7.13 に示した。このスペクトルの変化はすでに述べた A 位置置換固溶系とかなり様子は異なっている。 $x=0.10$ の組成ではブラウンミラーライト相中の 4 配位および 6 配位の magnetic hyperfine structure のスペクトル線はかなり強いが、 $x=0.0$ のそれと比較すると吸収線の中がかなり広がっている。さらに異性体シフトが零付近に強い吸収線が新に生じているのが観測されている。 $x=0.20$ 、 0.25 になるとこの傾向は一層強く現われている。 $x=0.25$ でのブラウンミラーライトの吸収線は非常に弱く、新に強度がほぼ 1:1:2 の割合の 3 本の吸収線が非常に強くなる。

$x=0.30$ では 4 配位、6 配位の magnetic hyperfine structure の吸収線は完全に消滅する。 $x=0.30$ での新しい吸収線をさらに詳しく調べるために、 $\pm 3 \text{ mm/sec}$ の範囲でのメスバウワー効果を測定し、2004チャンネル波高分析装置で解析した。この時得られたスペクトルを Fig. 7.14 に示す。このスペクトルは 3 本の吸収線よりなり、強度比は仮速度側よりほぼ 1:1:2 である。これらの吸収線はともに quadrupole splitting を持つ 2 組のメスバウワー・スペクトルの重なりであると考えて、異性体シフトおよび quadrupole splitting を計算したところ、1 組は異性体シフト 0.153 mm/sec 、

Fig. 7.13 Mössbauer Spectra in the System $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$
Annealed in Air.



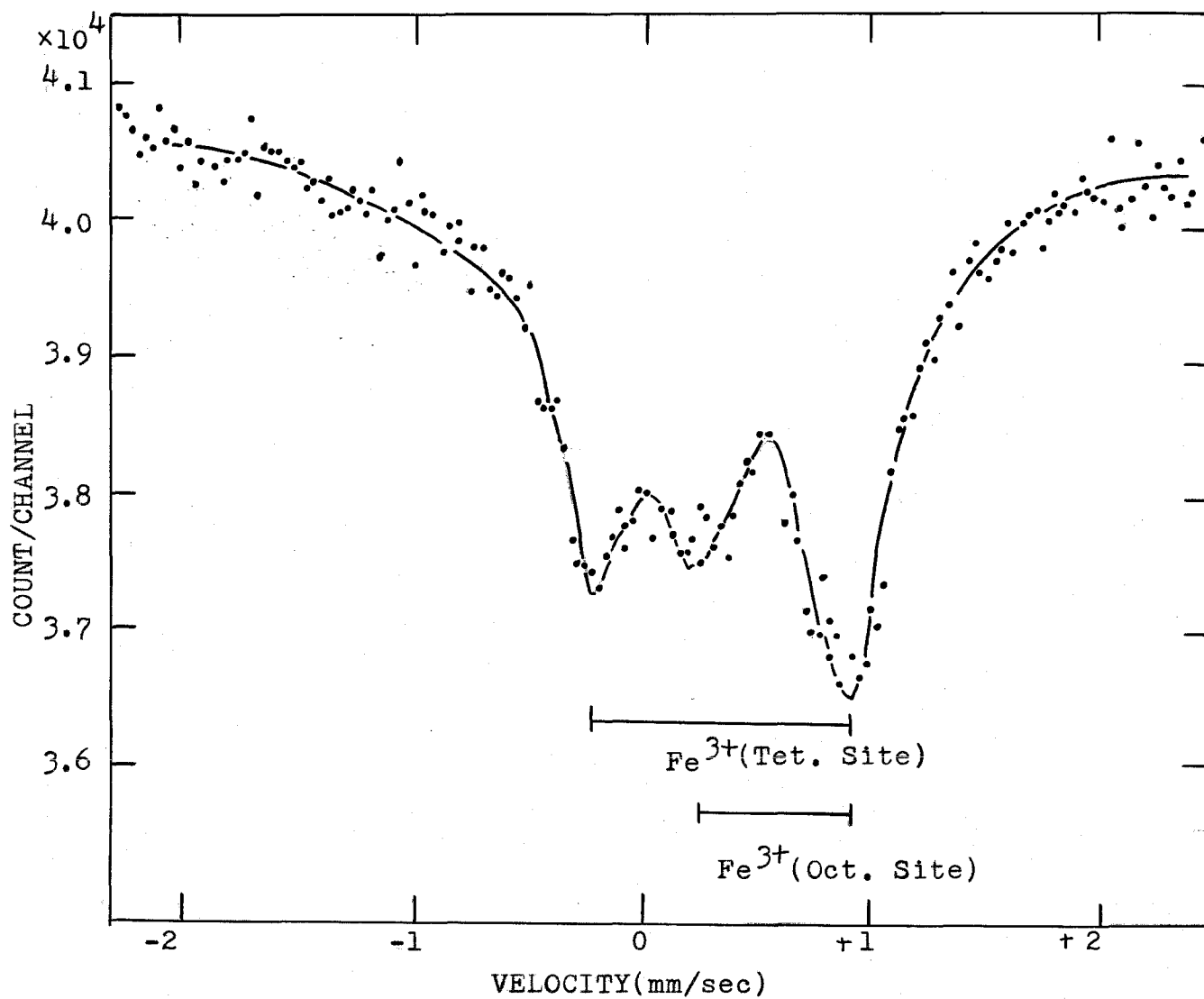


Fig. 7.14 Mössbauer Spectrum of $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ Annealed in Air.

quadrupole splitting, ΔE_Q が 1.265 mm/sec となり、他の組の異性体シフトは 0.393 mm/sec 、 ΔE_Q は 0.752 mm/sec と得られた。この異性体シフトの値から判断して、前者は4配位の Fe^{3+} 、後者は6配位の Fe^{3+} であることが解った。すなわち、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の Fe 中に Ti が固溶した場合、magnetic hyperfine structure を持つ4配位と6配位の Fe の吸収線の強度比は変化しないことから、Ti は両位置の特定の位置に入ることなく、不規則に固溶してゆき、Fe-O-Fe の結合を切るため、magnetic hyperfine structure を持つスペクトルは次第に弱くなり、 $x=0.30$ で完全に消滅する。したがって $x=0.30$ での新相の生成は磁気的性質と密接に関係していることが解る。しかも Fe^{3+} に対して Ti^{4+} を固溶することにより過剰の酸素が固溶したはずであるが、メスバウワー、スペクトルより得られた結果からは6配位と4配位の Fe の量には何ら変化がみられないことから、過剰の酸素は全て Ti の周囲に存在していると結論される。

7. 4 赤外吸収スペクトルによる欠陥構造の研究

配位化合物の赤外吸収スペクトルの研究は数多くさざれているが、酸化物、特に複酸化物に関しての赤外吸収スペクトルの研究は非常に限られている。しかしながら、これをうまく応用することによって結晶中の配位状態の変化などを知るのに有効な手段として役立てることができる。Wickersheim et al.⁴⁰⁾ は Y. I. G. (yttrium iron garnet, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) およびいくつかの rare earth iron garnet 中に不純物として混在している SiO_4 イオン (0.05 ~ 0.06 wt %) の吸収線 ($\sim 900 \text{ cm}^{-1}$; SiO_4 四面体が regular である時、3重に縮退) が二本に分装することから、ガーネット中で SiO_4 は S_4 軸方向に歪んでいること、また silicate garnets 中で、3本に分装し SiO_4 四面体全体が歪んでいることが解った。一方ガーネットの格子定数 a_0 は吸収線の波数と直線関係が成立することが知られている。⁴¹⁾

ZrO_2 の単斜相は約 20 % CaO を固溶させることにより、立方相になることが知られ、通常“安定化ジルコニア (stabilized zirconia)”と呼ばれているが、McDevitt および Baun⁴²⁾ により、この両相について、赤外吸収スペクトルを測定し、単斜相は $800 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に9本の吸収線がみられるが、立方相になると全体が非常にブロードな吸収線に変化することを指摘しているが欠陥構造については何ら考察はされていない。

一方、Waldron⁴³⁾ はスピネル型フェライトの赤外吸収スペクトルによる6配位と4配位について議論している。ペロフスカイト型複酸化物、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 PbTiO_3 については Perry および Krana⁴⁴⁾ の報告がある。また金属酸化物の赤外吸収スペクトルについては Bently et al.⁴⁵⁾ がまとめている。これらの著者らの

得た結果をまとめて Table 7.7 に示してある。

一般に酸化物の赤外吸収スペクトルは $700 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ でこの固有吸収線がある。これらの吸収線を高波数側から順に、 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 とすると、 ν_1 は $M-O$ (M は金属原子) の伸縮振動モードによる吸収線で、球対称場内では 3 重に縮退していて、主として $500 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ にみられる。また ν_2 は $M-O$ の変角振動モードによるもので $370 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 、 ν_3 は結晶中の金属イオンの oscillation (Cation - TiO_3 vibration) によるもので、 $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ にみられ、dielectric constant にもこの波数で大きなピークが観察される。

これまで、真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系におけるメスバウワー効果を調べた結果、一定の組成領域で 5 配位、4 配位などの混合配位を併って立方ペロブスカイト構造が安定化することが解ったが、これを確認する目的でこれらの 2 種の固溶系に対して赤外吸収スペクトルの応用を試みた。

試料粉末をヌジオール (nujol) 中に分散し、KBr 薄板上にぬりつけたものを試料とし、主として $1200 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の吸収を調べた。吸収線の検出には日立製回折格子赤外スペクトルフォトメーター、モデル EPI-G3 を用いた。

両固溶系とも 1000 cm^{-1} 以上の波数範囲では吸収線は認められず、したがって主として $800 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ の波数範囲での吸収線の組成変化を調べた。測定した試料は $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の全領域、($x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.80, 1.0$) と $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の両端成分を含む立方ペロブスカイト相 ($x = 0, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 1.0$) である。Fig. 7.15 に $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系で得られたスペクトルを示す。図中で米印の吸収線は nujol の吸収線である。

Table 7.7 Infrared Spectral Frequencies of Double Oxides

Compound	ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	ν_3 (cm ⁻¹)	author
SrTiO ₃	555±5	185±5	100±5	Perry et al. ⁴⁴⁾
	550	175, 100	—	Tinkham et al. ⁴⁶⁾
	544	178	88	Spitzer et al. ⁴⁷⁾
CaTiO ₃	549±3, 443±3	179 2	148±2	Perry et al. ⁴⁴⁾
PbTiO ₃	530±5, 400±5	220±3, 172±2	83±2	"
Fe ₃ O ₄	570	370 ~ 380	—	Waldron ⁴³⁾
CoFe ₂ O ₄	575	374	—	"
MgFe ₂ O ₄	565	406	—	"
α-Al ₂ O ₃	635, ~580	442, 400	—	Marshall&Mittra ⁴⁸⁾
Cr ₂ O ₃	615, 535	445, 415	—	"
KTaO ₃	549	200.8	93±2.0	Miller & Spitzer ⁴⁹⁾
		(calc.)		(

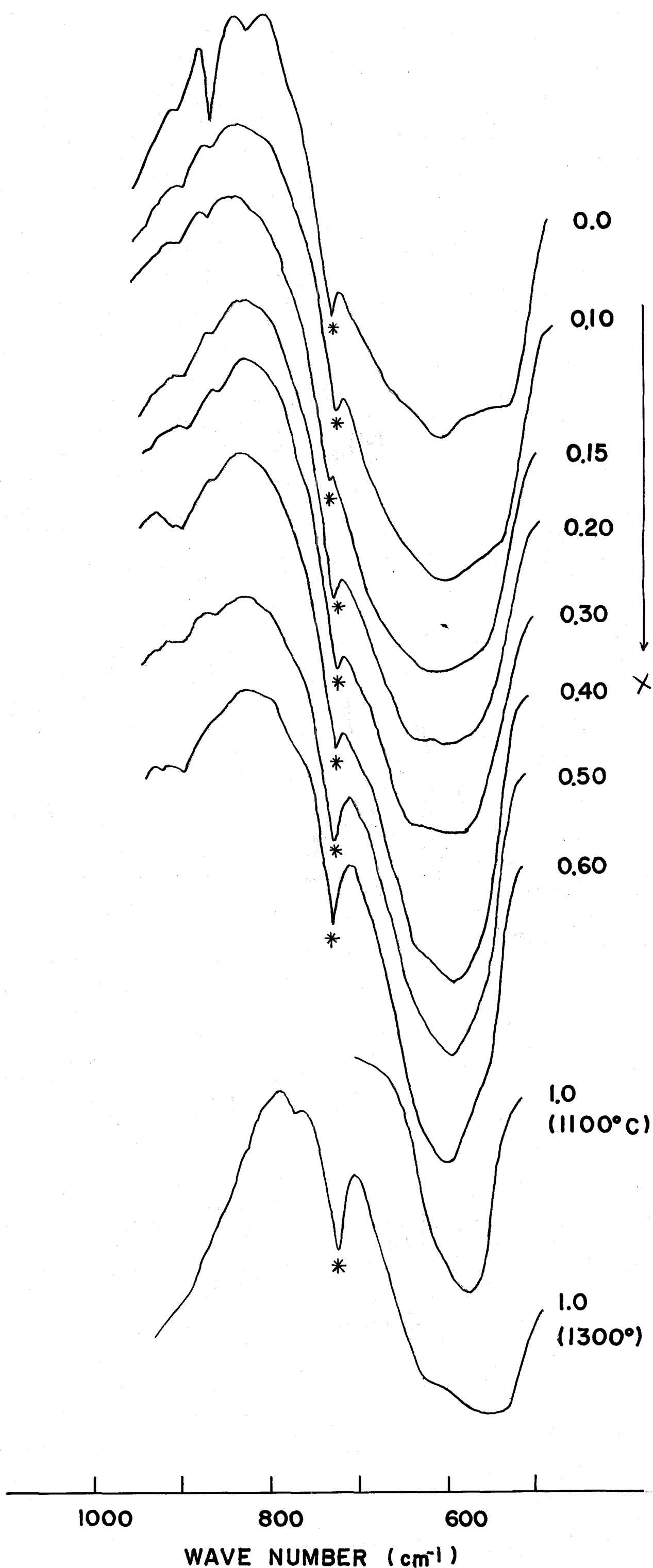


Fig. 7.15 Infrared Spectra in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
Annealed in Vacuum.

Table 7.8 Infrared Spectral Frequencies in the System
 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

Comp.(x)	Fe(tet.)-O cm ⁻¹	Fe(oct.)-O cm ⁻¹	Fe(T.B.)-O cm ⁻¹
0.0	525	600	
0.10	550	600	
0.15 ⁵	560	600	
0.20		585	630
0.30		590	635
0.40		590	
0.40		585	
0.60	550	595	
0.80	550	590	
1.00 (1100 °C)		595	
1.00 (1300 °C)	540	620	

remarks; Fe(tet.), Fe(oct.), Fe(T.B.) are tetrahedral
octahedral and trigonal bipyramidal Fe site,
respectively.

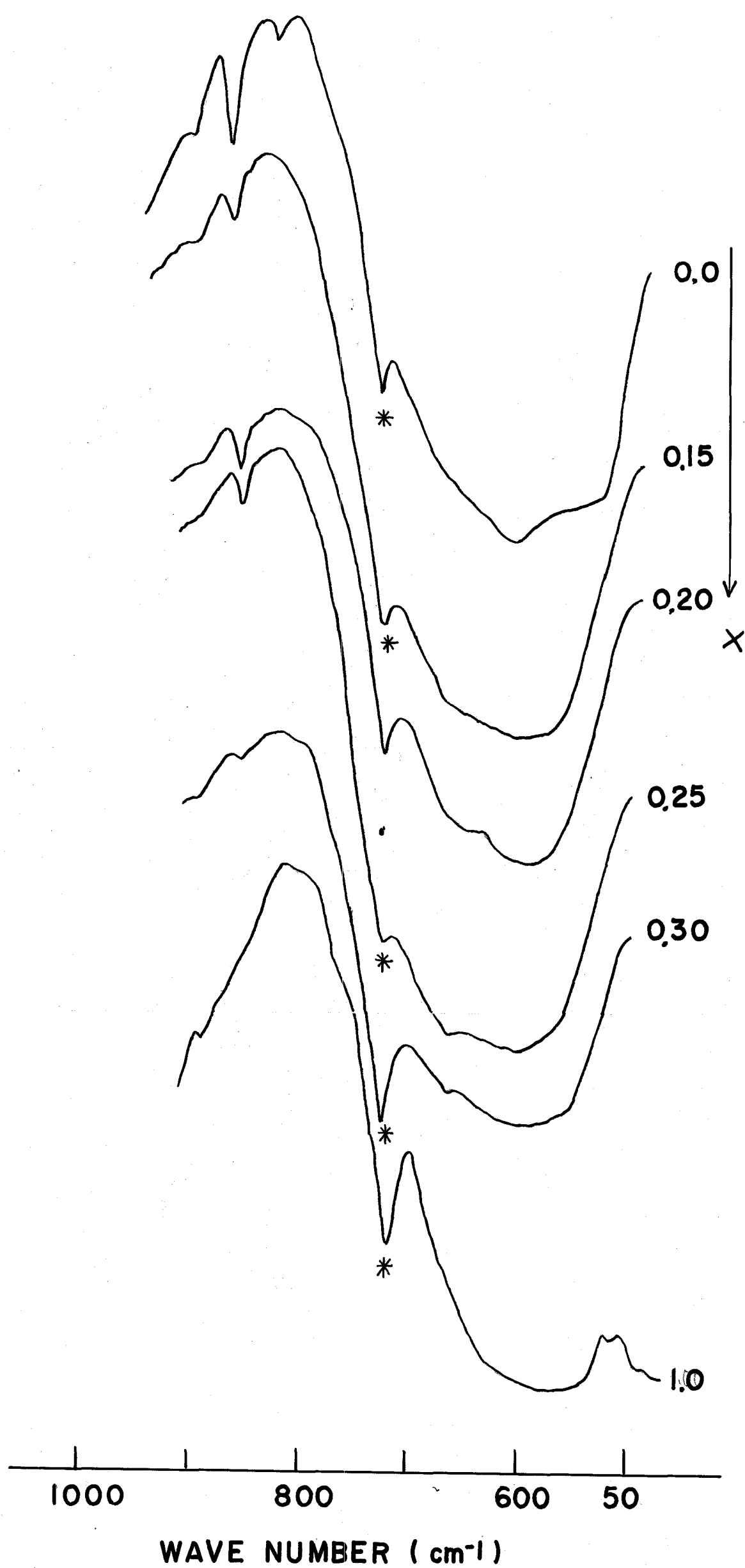


Fig. 7.16 Infrared Spectra in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
Annealed in Vacuum.

Table 7.9 Infrared Spectral Frequencies in the

System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

comp.(x)	Fe(tet.)-O cm ⁻¹	Fe(oct.)-O cm ⁻¹	Fe(T.B.)-O cm ⁻¹
0.0	525	600	
0.15		~ 600	660
0.20		~ 600	656
0.25		~ 600	660
0.30		580 ~ 600	660
1.00 ° (1300 °C)		~ 580	

remarks

* Fe(tet.), Fe(oct.), Fe(T.B.) are tetrahedral, octahedral and trigonal bipyramidal Fe sites, respectively.

$x = 0.0$ のブラウンミラーライト相では Tarte⁵⁶⁾ によって報告されているように $500 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ の波数範囲にわたる中広い吸収線がみられ、注意深く観察すると 600 cm^{-1} の位置が極大で、さらに 520 cm^{-1} に shoulder としての吸収線が存在する。後述するようにこの吸収線は Fe-O の伸縮振動に相当するものであり、2本に分張しているのはブラウンミラーライト相中の Fe の位置に酸素 6配位と 4配位の2種の位置によるものであろう。 520 cm^{-1} の吸収線は La 固溶量の増加とともに減少し、高波数側にシフトする。 $x = 0.20$ ではほぼ完全に消滅することから判断して、4配位の Fe と O の伸縮振動 (Fe tet-O stretch.) によるものと結論される。しかもこの4配位 Fe の消える組成とブラウンミラーライト相から立方ペロブスカイト相に変化する組成が一致し、また、 $x = 0.30$ で4配位の Fe による吸収線は非常に弱くなるというメスバウワー効果の研究より得られた結果とよく一致する。 600 cm^{-1} の吸収線は組成によりあまり変化せず、やはり $x = 0.10$ (1100°C 焼成試料) の吸収線に一致することから、6配位 Fe と O の伸縮振動 (Fe oct-O stretch.) による吸収線であることが解る。

$x = 0.20$ の吸収線を見ると解るように、Fe tet-O stretch. の吸収線が弱くなるにつれて 600 cm^{-1} の高波数側に 650 cm^{-1} にさらにもう一種の吸収線が現われる。これは $x = 0.30$ でも同様の吸収線が存在しているが、 $x = 0.40$ では非常に弱くなり、 $x = 0.50$ でははや観察されない。この新しい吸収線の組成変化はメスバウワー・スペクトルにおける5配位の Fe の吸収線のそれと非常に類似していることから、5配位の Fe と酸素の伸縮振動 (Fe B.T.-O stretch.) による吸収線であると考えられる。しかし、メスバウワー・スペクトルより得られた5配位の Fe と異性体シフトおよび内部磁場の大きさは6配位と4配位のその中間値になるが、赤外吸収スペクト

ルにみられる新しい吸収線はこの結果と必ずしも一致しない。

$x = 1.0$ は端成分 LaFeO_3 の赤外吸収スペクトルであるが、空气中焼成によって得られた LaFeO_3 のそれは比較的線中も狭いが、 1300°C 焼成試料は非常にブロードな吸収線が得られ、その線は 4 配位および 5 配位の $\text{Fe}-\text{O}$ の吸収線の領域にまで広がっている。この原因は焼成温度にあると考えられる。すなわち、 1100°C 焼成試料では比較的構造の乱れは少ないが、 1300°C 焼成試料になるとかなり酸素が離脱し、 Fe の周囲の配位状態は乱れ、結果として 6 配位以外の配位数をとることになると判断される。この焼成温度の差は第 9 章で触れる LaFeO_3 の磁気的性質に著しく現われてくると関連して興味深い現象である。

一方 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の試料では 855 cm^{-1} に強く、鋭い吸収線がみられるが、この吸収線については帰属されていない。しかし、 La 固溶量の増加し、立方ペロフスカイト相になるとこの吸収線は消滅することから判断しておそらく斜方相の歪みによるものであろうと推定される。

Fig. 7.16 には $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ -系 の赤外吸収スペクトルを示してあるが、前述の $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ -系での議論がこの系においてもそのまま適用できる。 $x = 0.15 \sim 0.30$ の組成範囲で立方ペロフスカイト相であるが、図から解るように、 $x = 0.15$ ですでに $\text{Fe}_{\text{tet}}-\text{O stretch}$ による吸収線は消えて、やはり 600 cm^{-1} より高波数側に新しい吸収線が現われる。この波数 660 cm^{-1} の吸収線は La 固溶系で述べた 5 配位と推定される $\text{Fe}-\text{O}$ の伸縮振動に相当するものであり、 $x = 0.25$ で最も強く現われることもメスバウワー・スペクトルでの結果と一致している。

さらに、 $x = 1.0$ の YFeO_3 の赤外吸収スペクトルは空气中、 1300°C で焼成して得た試料を用いて得たものであり、その吸収線

は非常にブロードになっているが、その原因は 1300°C 焼成の LaFeO_3 の場合と同じで、高温焼成によって Fe の周囲の配位の乱れによって説明できる。しかしながらメスバウワーススペクトルではこのような現象は観察されていない。

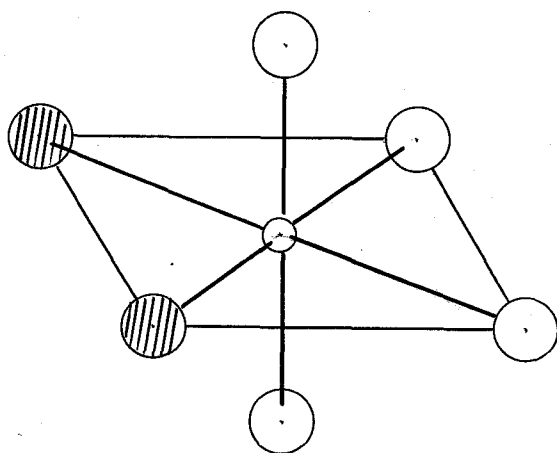
Table 7.8 に $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系、Table 7.9 に $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の結果をまとめて示す。

7.5 考 察 —欠陥構造について—

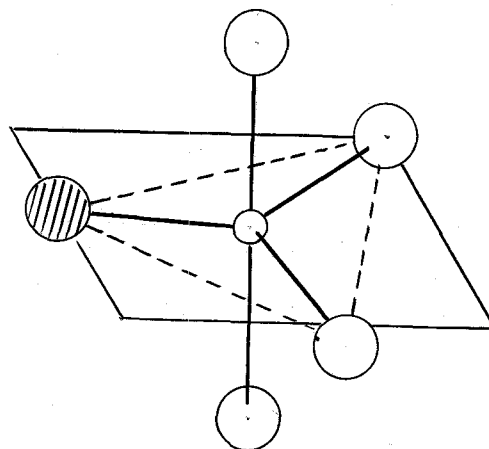
メスバウワー効果および赤外吸収スペクトルの研究より $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ および $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の真空焼成により得られる立方ペロフスカイト相は局所的に Fe の周囲の酸素配位状態はかなり乱れていて、6配位以外に5配位、4配位の Fe の存在が確かめられた。これは Wadsley^{a.27)} の欠陥ペロフスカイト相で、混合配位が生ずるはずであるという提唱の実証であり、また Negas および Roth^{a.21)} らがペロフスカイト型 $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ 系で酸素5配位の Mn^{3+} イオンの存在を予想しているが、 Fe^{3+} については本研究において実証されたことになる。

ペロフスカイト構造の6配位から $[110]$ 方向の酸素が規則的にぬけて、ブラウンミラーライト構造の4配位に変わる際、その途中の段階で生ずる5配位を模式的に表わしたのが Fig. 7.17 である。このように立方ペロフスカイト相を真空中で焼成することによって脱酸素および Fe 位置のシフトが容易に起る以上、酸素6配位の中、1個の酸素がぬけることによって、残りの酸素の位置が静電エネルギーをできるだけ小さくするようにシフトすることは容易に理解できる。

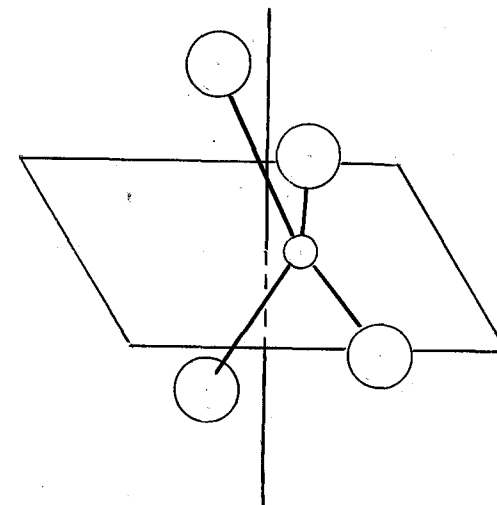
一方、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (magneto plumbite structure) はスピネル類似ブロックの積み重ねを基本とする構造で、ブロックの境界面の酸素原子が Ba と置換することによって、三方両錐型の5配位の Fe が存在している。⁵⁰⁾ Wieringen および Rensen^{51) 52)} らは $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ において、 ^{57}Fe のメスバウワー効果の測定によって、また Hareyama et al.⁵³⁾ および Streeven⁵⁴⁾ は同物質について、 ^{57}Fe の強磁性核磁気共鳴により、ともに5配位の Fe を検出している。メスバウワー効果より得られた5配位の



a) Octahedral Coordination
in Cubic Perovskite Structure



b) Trigonal Bipyramidal
Coordination



c) Tetrahedral Coordination
in Brownmillerite Structure

Fig. 7.17 Various Coodinations of Iron in the Cubic Perovskite, and the
Brownmillerite Structures.

Fe の異性体シフトは 6 配位と 4 配位の間値になっているが、内部磁場は $\sim 420 \text{ kOe}$ (参考文献 の図より求めた値) で 6 配位と 4 配位の間値になっているが、本研究の値と一致しない。一方 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中の 5 配位では異常に大きく現われているが、このことは $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の構造における 5 配位が、陰イオンである酸素の位置が Ba^{2+} イオンと置換することによって生じたことを思い起せば容易に予想される結果であって、この点が本研究で得られた欠陥ペロフスカイト構造中の 5 配位と構造の上で本質的に異なっている。

本研究で見出された欠陥ペロフスカイト構造中の 4 配位および 5 配位の Fe の存在、Roth²¹⁾ の中性子回折、また Elias および Sinnett²²⁾ のメスバウワー効果による研究で、 Fe_{1-x}O では Fe^{2+} の不足は一部 Fe^{3+} を生じ、さらに 6 配位の Fe の他に 4 配位の Fe が生ずること、さらに Gallagher et al.⁵⁵⁾ は Fe_3O_4 の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への酸化反応の際、 Fe^{2+} が 9 ~ 22 % の範囲の時、X 線回折から LiFe_5O_8 構造であることを明らかにしたが、これらの欠陥構造の研究から、結晶中のイオン欠損 (deficiency) は配位数を適当に変化させることにより、できるだけエネルギーを小さくするように働くことを暗示している。こういった意味で、従来の“陰イオン空孔 (anion vacancy)”、“空格子点 (lattice vacant site)”という単純なモデルは混合原子価酸化鉄の格子欠陥には適用すべきでないことが明らかになった。

第8章 真空焼成フェライトの酸化反応における酸素拡散

8.1 緒言

これまで、X線回折、 Mossbauer効果、赤外吸収スペクトルによって、主として真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系および $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系における立方ペロブスカイト相の欠陥構造の問題を取扱ってきた。一方、酸素欠陥が固相反応において果たす役割は非常に重要である。筆者らはすでに、Nbを固溶することによって酸素欠陥量を制御した $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系の焼結速度の研究で、酸素欠陥の存在が焼結速度を著しく促進させる役割を果たしていることを明らかにしたが、本章に記す酸化反応に伴う酸素拡散の研究はその発展的研究である。

還元性の雰囲気中で焼成して得た試料を空气中で加熱することによって酸化させ、その際の重量増加の速度を測定し、これを酸素拡散モデルを適用し、反応を解析する方法についてはすでにいくつかの報告がある。

Berard et al.¹⁾ および Winkus et al.²⁾ は希土類酸化物を一部還元し、空气中で再び酸化させ、その時の重量変化より酸素の拡散定数を算出している。Paradino³⁾ および Paradino et al.¹⁰⁾ は還元性単結晶 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ の酸化反応で重量増加の割合を追跡することにより、一方 Walters および Grace⁹⁾ も一部還元された $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ の単結晶の酸化反応について、また George および Grace⁴⁾ は $\text{CaTiO}_{3-\delta}$ の酸化反応についてともに電気伝導度の変化を追跡することによって酸素の拡散を研究している。

上述の真空焼成系は空气中で加熱することにより、酸化反応が

起り、フラウンミラーライト相から立方ペロフスカイト相への変化が起ることについてのX線的研究はすでに3.3において述べた。本章では重量変化を解析する新しい方法を提出し、酸素拡散を定量的に論ずる試みを示す。

8.2 理論と解析方法

拡散分子種が一定圧力で、その拡散分子種の少しの増減では、雰囲気中の濃度が変化しない条件の下で、一定の初濃度を持つ球状粒子中に拡散してゆく場合を想定する。しかもこの拡散が体積拡散 (volume diffusion) によって起ると仮定する。この時、球状粒子中の拡散分子種の濃度 (C)、粒径 (r) と拡散定数 (diffusion coefficient) (D) の間には Fick の第2法則が適用される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1)$$

ここで、球状粒子 (半径 r_0) 中の拡散分子種の初濃度を C_i 、一定時間 (t) 経過後の平均の濃度を $\bar{C}$ 、拡散が終了した時の濃度を C_f として、(1) 式の偏微分方程式を解くと次式のような式 (5) となる。

$$\frac{\bar{C} - C_f}{C_i - C_f} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-n^2 \pi^2 D t / r_0^2 \right] \quad (2)$$

$$= \frac{6}{\pi^2} \exp \left[-t / \tau \right] \quad (3)$$

ただし、(3) 式において、 $\tau = r_0^2 / \pi^2 D$ である。

ここでは空気中の酸素の結晶内への拡散による重量増加を測定し

ている場合で、時間 (t) 経過後の重量増加量を Δm 、反応終了後の増加量を $\Delta m_{\max}$ とすると、反応開始時点では重量変化量はないから、 $C_i = 0$ 、また C_f は $\Delta m_{\max}$ に、 $\bar{c}$ は Δm に相当するから

$$\frac{\bar{c} - C_f}{C_i - C_f} = \frac{\Delta m - \Delta m_{\max}}{-\Delta m_{\max}} = 1 - \frac{\Delta m}{\Delta m_{\max}} \equiv m_i \quad (4)$$

(3)、(4) 式より

$$m_i = \frac{6}{\pi^2} \exp \left[-\frac{\pi^2 D t}{r_0^2} \right] \quad (5)$$

が得られる。

一般に拡散係数 D の求め方は一定温度で m_i の時間変化より D を求め、さらに温度を変えて、 D と $1/T$ の直線関係より活性化エネルギーを求める方法を使用している^{1) 8)}。しかし、この方法は測定に長時間を必要とし、また測定温度に到達するまでにすでに反応が始まっていることによる、反応時間の誤差を含む恐れがあるなどの欠点を持つ。筆者はこの欠点を除くため、昇温速度を一定にして、連続昇温させることにより、時間と温度の2変数を同時に変えて、拡散係数を算出する方法を始めて試みた。以下その解析方法について記す。

(5)式において、 $6/\pi^2 \simeq$ で近似し、また

$$D = D_0 \exp(-\Delta H/RT)$$

であるから、

$$m_i = \exp \left\{ -\frac{\pi^2 D_0 t}{r_0^2} \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right) \right\} \quad (6)$$

(6) 式の両辺の対数をとる

$$\ln m_i = - \frac{\pi^2 D_0 t}{r_0^2} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (7)$$

ここで、 $\ln m_i = M_i$ 、 $\pi^2 D_0 / r_0^2 = A$ 、また $\Delta H / R = B$ とおくと

(7) 式は

$$M_i = A t \exp(-B/T) \quad (8)$$

さらに、(8) 式の両辺の対数をとると

$$\ln M_i = \ln A t - \frac{B}{T} \quad (\equiv Z) \quad (9)$$

一方、真の値、 Z_0 と実測値、 Z_i の差 α_i は

$$\alpha_i = Z_0 - Z_i = \ln A t_i - \frac{B}{T_i} - Z_i$$

故に

$$\sum_i \alpha_i^2 = \sum_i (\ln A t_i - B/T_i - Z_i)^2$$

これは右辺を展開して

$$\sum_i \alpha_i^2 = \sum_i \left[\ln A t_i + B^2/T_i^2 + Z_i^2 - 2B \cdot \ln A t_i / T_i + 2B Z_i / t_i - 2Z_i \ln A t_i \right] \quad (10)$$

となる。(10) 式に最小自乗法を適用して

$$\frac{\partial \sum \alpha_i^2}{\partial A} = \frac{\partial \sum \alpha_i^2}{\partial B} = 0$$

を満足する A 、 B を求めると結局

$$\ln A = \frac{\left\{ \sum t_i (z_i - \ln t_i) \right\} \left(\sum 1/T_i^2 \right) - \left\{ \sum (z_i - \ln t_i)/T_i \right\} \left(\sum t_i/T_i \right)}{\left(\sum t_i \right) \left(\sum 1/T_i^2 \right) - \left(\sum 1/T_i \right) \left(\sum t_i/T_i \right)} \quad (11)$$

および

$$B = \frac{\left\{ \sum t_i (z_i - \ln t_i) \right\} \left(\sum 1/T_i \right) - \left\{ \sum (z_i - \ln t_i)/T_i \right\} \left(\sum t_i \right)}{\left(\sum t_i \right) \left(\sum 1/T_i^2 \right) - \left(\sum 1/T_i \right) \left(\sum t_i/T_i \right)} \quad (12)$$

となり、(11)、(12)式を用いることにより、 D_0 および拡散の活性化エネルギー、 ΔH をそれぞれ独立に求めることができる。

8.3 実験結果

(加熱重量変化の実験方法は 2.4 を参照)

8.3.1 真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系試料

真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の $0 \leq x \leq 0.60$ の組成範囲の試料について、加熱重量変化を調べたところ、Fig. 8.1 に示すような変化が得られた。反応開始温度、終了温度および重量増加量は試料によって非常に大巾に変化している。変化の傾向をみると反応開始温度および終了温度は La 固溶量の増加とともに急激に低温側にシフトしている (Fig. 8.2)。しかし、 $x = 0.40$ 以上では再び高温側へのシフトがみられる。また最大重量増加量の組成変化は Fig. 8.3 に示してあるが、 $x = 0.40$ の試料を除いては La 固溶量の増加とともに直線的に減少している。反応開始温度、終了温度および最大重量増加量の平均値をまとめて Table 8.1

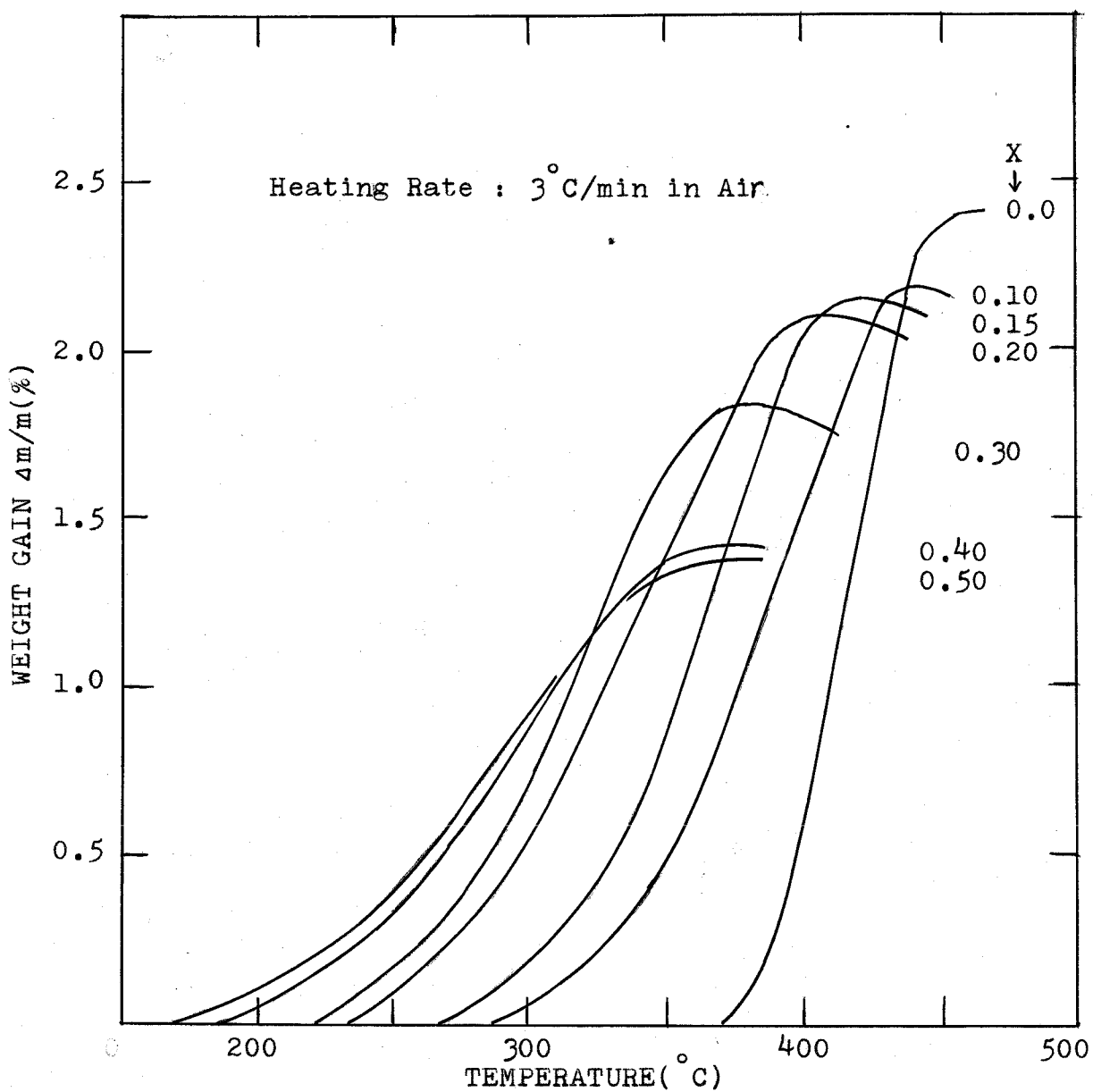


Fig. 8.1 Thermogravimetric Analysis in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

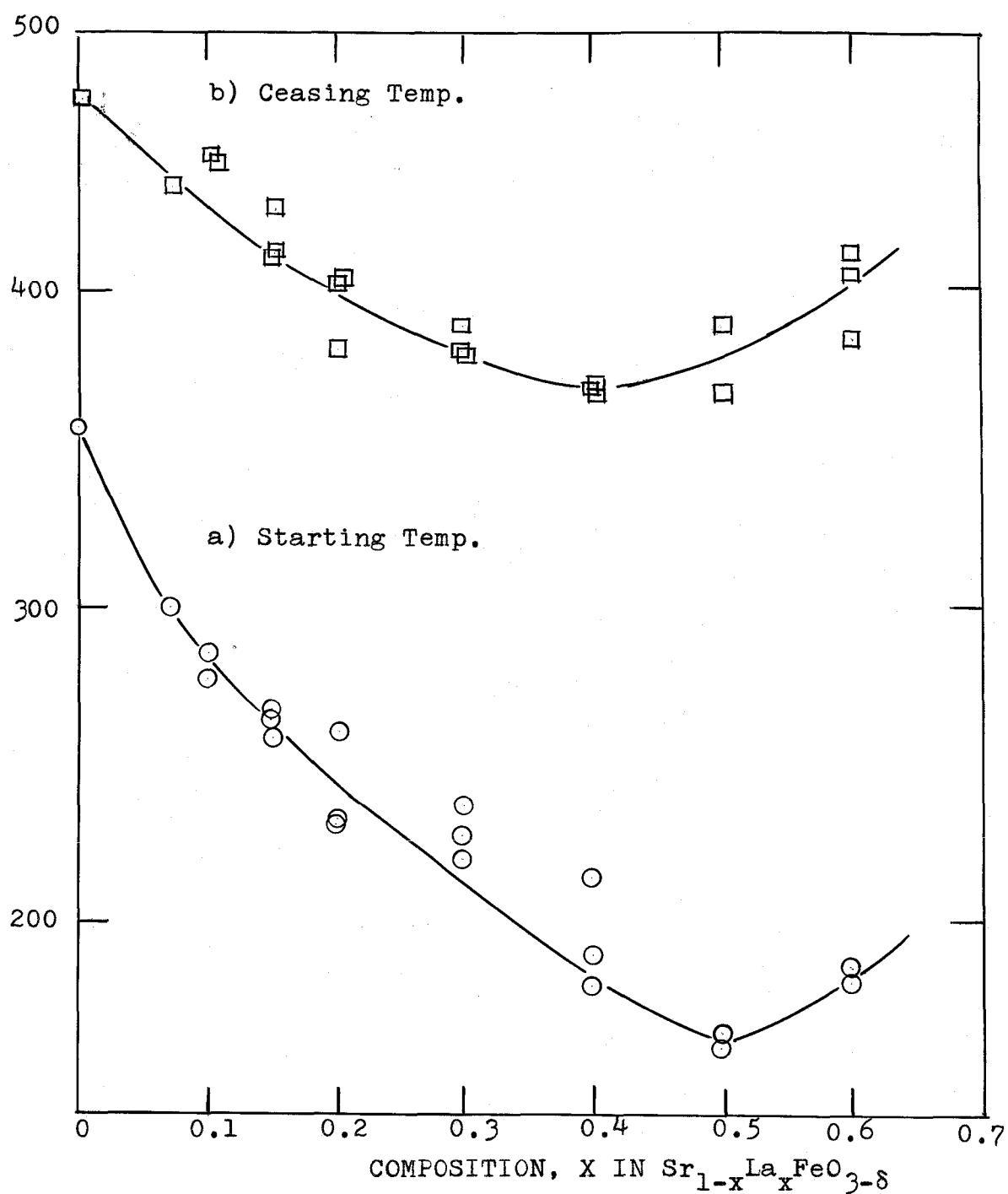


Fig. 8.2 Starting and Ceasing Temperature in Oxidation Reaction in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

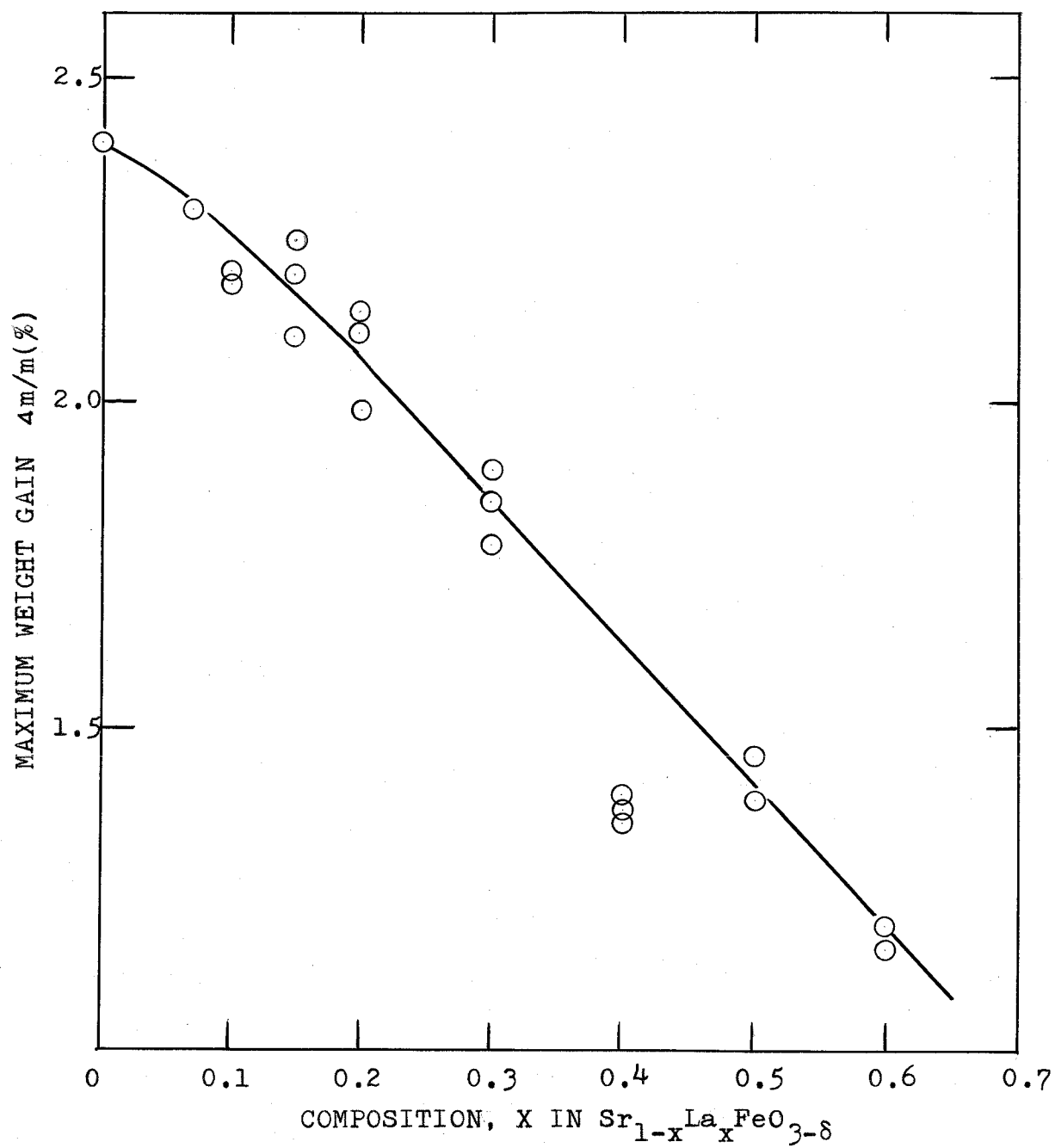


Fig. 8.3 Maximum Weight Gain in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

Table 8.1 The Data of Weight Gain Measurements in the System,
 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

starting material	start. temp. (°C)	ceas. temp. (°C)	max. wt. gain (%)	oxy.vacancy (δ)
$\text{SrFeO}_{2.5}$	356	458	2.402	0.23
$\text{Sr}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{FeO}_{2.54}$	300	430	2.303	0.19
$\text{Sr}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_{2.55}$	278	442	2.193	0.19
$\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_{2.58}$	264	415	2.178	0.16
$\text{Sr}_{0.80}\text{La}_{0.20}\text{FeO}_{2.60}$	231	403	2.130	0.14
$\text{Sr}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{FeO}_{2.65}$	228	384	1.815	0.12
$\text{Sr}_{0.60}\text{La}_{0.40}\text{FeO}_{2.70}$	185	368	1.381	0.17
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{0.50}\text{FeO}_{2.75}$	163	378	1.424	0.06
$\text{Sr}_{0.40}\text{La}_{0.60}\text{FeO}_{2.80}$	182	396	1.119	0.05

掲げる。この表にはその他、反応終了後の酸素欠陥量 (δ) も与えてあるが、この値は出発物質中では全て Fe^{3+} であるとし、A位置の欠陥は存在しないとして計算した酸素量に、酸化反応によって得られた酸素量を加えて得た値であるが、出発物質中の酸素欠陥量も、反応終了後の酸素欠陥量もともに、La 固溶量の増加につれて減少している。

以上のことから判断して、端成分 $\text{SrFeO}_{2.5}$ (あるいは $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) の Sr^{2+} の一部を La^{3+} で置換固溶するにつれて、次に *stoichiometric* な化合物からずれてくるが、それにつれて反応温度は低温側にシフトし反応は起り易くなる。これは $0.20 < x$ の立方ペロフスカイト相でもあてはまり変化の様子は両構造の境界組成でも連続である。しかしある程度以上の酸素の固溶によって、今度は *stoichiometric* なペロフスカイト構造に近づくことから酸素欠陥は減少することになるが、これは $x = 0.40$ 以上での反応開始、および終了温度の高温側へのシフトとして観測されている。またこのような酸化反応は酸素の吸収を伴い、しかも酸素欠陥量と反応温度との間に密接な関係があることを見出されたことから、この反応は酸素の固体中への拡散が律速であると考えてよい。そこでこの酸素の拡散について定量的に議論をすすめるため前節の (11)、(12) 式の適用を試みた。

Table 8.2 には、反応開始から経過した時間 t (sec)、この時の反応温度 T ($^{\circ}\text{K}$)、および反応率 M_t の実測値を 10~15 点選り、(11)、(13) 式にあてはめ、計算機 (NEAC シリーズ 2200・モデル 500) を用いて求めた D 、および活性化エネルギー ΔH を列挙した。ただし計算の際、粒径、 $r_0 = 2 \times 10^{-4} \text{ cm}$ とし、全試料を通じて一定であるとして計算した。Fig. 8.4 で $\text{Sr}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_{3-\delta}$ に対して得られた

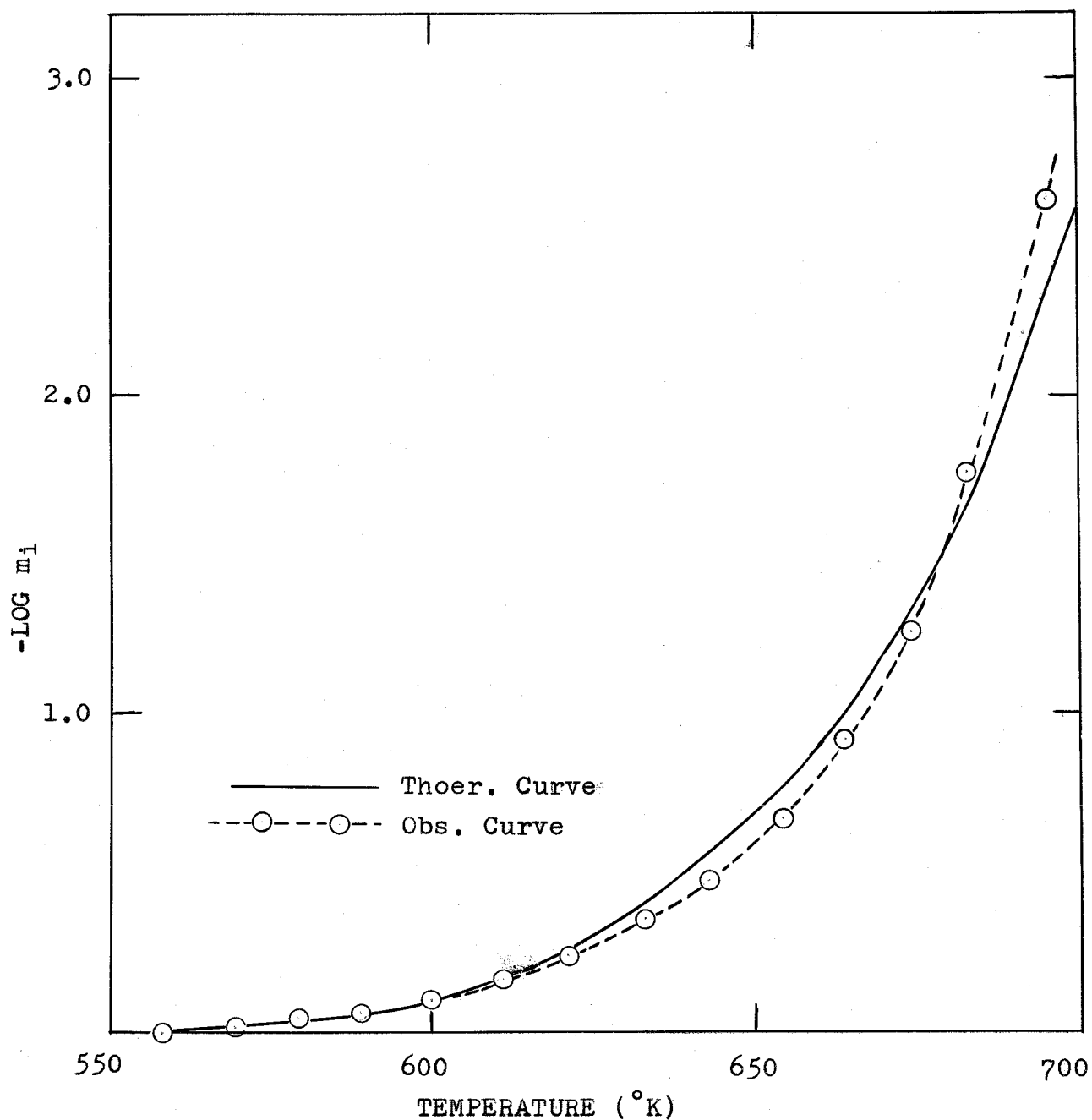


Fig. 8.4 Theoretical and Observed Oxidation Curve for the $\text{Sr}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Air.

Table 8.2 Oxygen Diffusion Coefficients and Activation

Energies in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$		
comp.(x)	$D_0(\text{cm}^2/\text{sec})$	$\Delta H(\text{kcal/mol})$
0.0	2.11×10^{-5}	52.6 ± 0.8
0.07	3.62×10^{-8}	12.8 ± 1.1
0.10	2.07×10^{-7}	15.2 ± 1.2
0.15	1.31×10^{-7}	13.8 ± 1.3
0.20	1.07×10^{-8}	10.5 ± 1.3
0.30	7.73×10^{-9}	9.6 ± 1.3
0.40	4.54×10^{-10}	6.4 ± 1.4
0.50	4.23×10^{-10}	6.3 ± 1.6
0.60	1.28×10^{-10}	5.4 ± 1.6

$$D_0 = 2.07 \times 10^{-7} \exp \left(\frac{15.2 \pm 1.2 \text{ kcal/mole}}{RT} \right)$$

を (7) 式に代入して得た浸透率 M_i の計算値と実測値を比較してあるが、大きな近似式を用いた割には比較的よく一致している。

D_0 は La 固溶量の増加につれて著しく減少している。この拡散方程式の pre-exponential 因子である D_0 は拡散束 (diffusion flux) を与える量であり、したがって、酸素欠陥量によって影響を受ける。本研究で得られた D_0 の低下は酸素欠陥量 (いわゆる vacancy 量) の減少と直接結びついている。

また、活性化エネルギーは $\text{SrFeO}_{2.5}$ で $52.8 \pm 0.8 \text{ kcal/mole}$ と比較的大きい。La 固溶量とともに次第に小さくなっている。

Fig. 8.1、8.2 より判明したように、La が固溶するにつれて結晶中の酸素含量が増加し、空格子点の減少にもかかわらず (この効果は D_0 の低下となって現われている。) 反応温度が次第に低下することは活性化エネルギーの低下に起因すると推定される。

8.3.2 真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の加熱重量変化

真空焼成試料 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の $0 \leq x \leq 0.30$ の試料についても同様の解析を行った。この固溶系の Y 固溶量による重量変化の様子を Fig. 8.5 に示す。 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系と同様に、固溶量の増加によって、最大重量増加量は減少し、また反応開始温度も低下するが、反応終了温度は $x=0$ を除いて、組成による変化はあまりない。

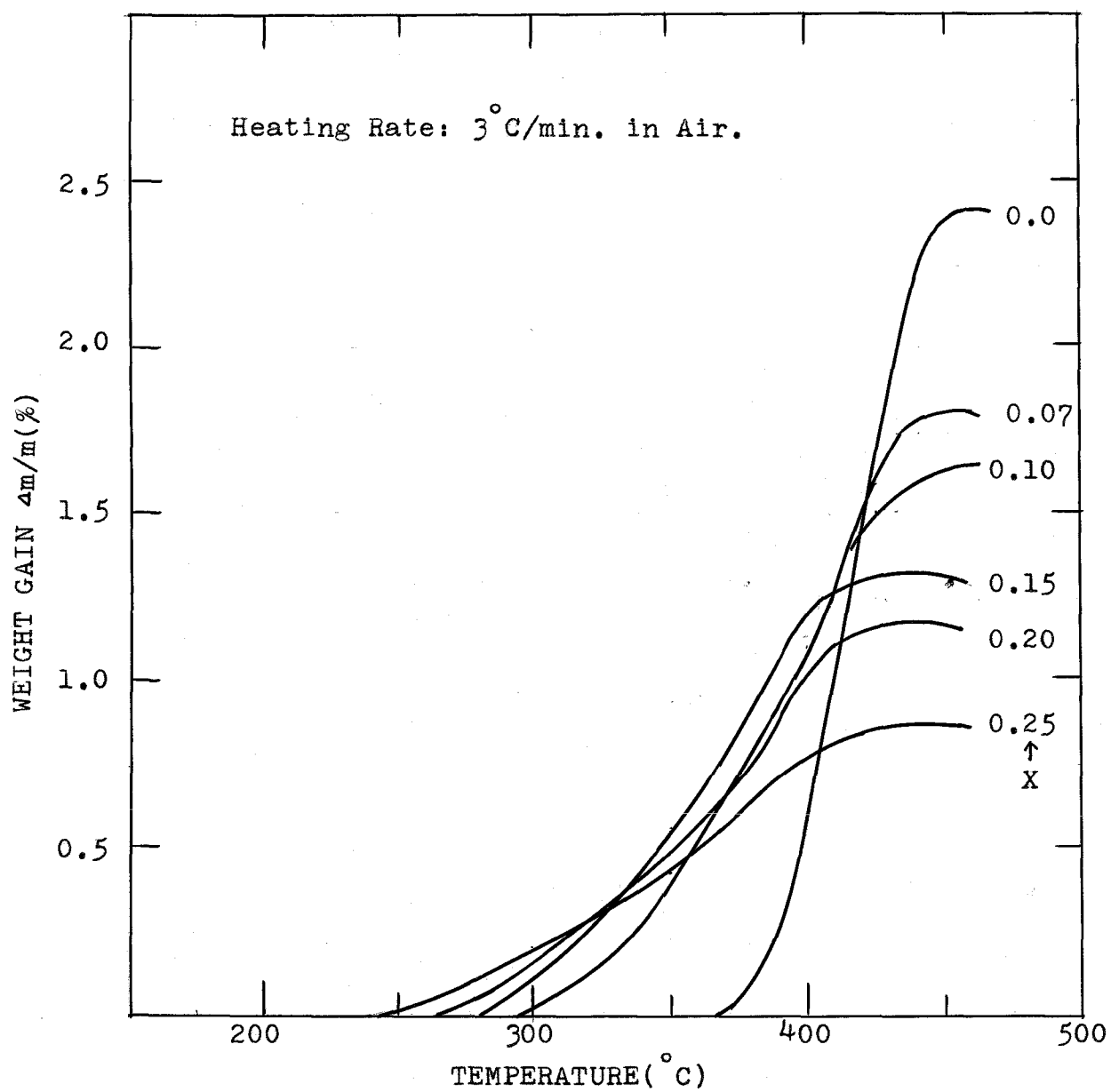


Fig. 8.5 Thermogravimetric Analysis in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

Table 8.3 Oxygen Diffusion Coefficients and Activation

Energies in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$		
comp.(x)	$D_0(\text{cm}^2/\text{sec})$	$\Delta H(\text{kcal/mol})$
0.0	2.11×10^5	52.6 ± 0.8
0.07	1.70×10^{-7}	15.1 ± 1.3
0.10	1.69×10^{-7}	14.8 ± 1.0
0.15	1.72×10^{-7}	14.0 ± 1.1
0.20	2.56×10^{-9}	8.8 ± 1.2
0.25	6.40×10^{-10}	7.1 ± 1.4
0.30	4.00×10^{-9}	9.8 ± 1.5

この重量増加の実測値を用いて、La 固溶系で行った方法と
同の計算より求めた拡散定数 D_0 と活性化エネルギー ΔH の値を
Table 8.3 に与える。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系での D_0 、 ΔH はともに
Y 固溶量の増加とともに減少し、しかも $x = 0.15$ と 0.20 の間に
不連続な変化がみられる。すなわち、 $0.07 \leq x \leq 0.15$ では
 $D_0 \simeq 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $\Delta H \simeq 15 \text{ kcal/mole}$ であるが、 $0.20 \leq x$
 ≤ 0.30 になると $D_0 \simeq 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $\Delta H \simeq 9 \text{ kcal/mole}$ と急
激に低下している。一方、X線的には $x \geq 0.15$ ではフラウンミウ
ーライト相の単一相になることから判断して、おそらく、この不
連続な変化は構造に関係している現象であろうと推定される。

8.4 考 察

加熱重量増加の温度変化を追うことにより、酸化反応を解析したが、その際、酸素の体積拡散モデルを仮定して得られた方程式と実測値が非常によく一致することから、この酸化反応は気相から固体中への酸素の拡散によって律速されることが判明した。したがって、得られた活性化エネルギーは酸素拡散のそれである。しかもこの拡散係数を求める方法は従来の方法とは異なり、一定速度で連続昇温法による解析にもかかわらず、かなり高い精度で D および ΔH を求めることができた。したがってこの新しい方法が実験時間を大巾に短縮できる利点を有することを明らかにし得た。

フラウンミラーライト相 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 中への酸素拡散のための見掛け上の活性化エネルギーは $52.6 \pm 0.8 \text{ kcal/mole}$ で、この値はフラウンミラーライト相が保たれている間で、 La あるいは γ 固溶量の増加により急激に減少するが、立方ペロブスカイト相になるとこの活性化エネルギーの値はほぼ一定で $6 \sim 10 \text{ kcal/mole}$ になる。

一方、Table 8.4 にこれまでに報告された主な酸素拡散定数の値を列挙したが、それより解るように Al_2O_3 や Fe_2O_3 での酸素拡散のための活性化エネルギーは欠陥生成エネルギーを含む場合でそれぞれ、 152 kcal/mole ⁶⁾ および 146 kcal/mole ⁷⁾ である。この中、欠陥の移動に必要なエネルギーは 57.6 kcal/mole ⁶⁾ であるから、それらの化合物中での欠陥生成エネルギーはほぼ 100 kcal/mole となる。これに関しては Walter および Grace ⁹⁾ の求めた $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ の欠陥生成エネルギー 86.5 kcal/mole と比較的よく一致している。以上の議論は stoichiometric な化合物に関

Table 8.4 Diffusion Coefficients and Activation Energies for Various Oxides.

compound	method	D_0 (cm ² /sec)	ΔH (kcal/mole)	author
SrTiO ₃₋₈	weight gain	0.33	22.5 ± 5.0	Paladino 8)
SrTiO ₃	¹⁸ O exchange	5.2 × 10 ⁻⁶	26.1 ± 5.0	"
SrTiO ₃₋₈	elect. cond.	—	$\left\{ \begin{array}{l} H_m = 6.0 \text{ c)} \\ H_f = 86.5 \text{ d)} \end{array} \right.$	Walters & Grace 9)
SrTiO ₃₋₈	¹⁸ O exchange	1.6 × 10 ⁻⁷	15.5 ± 2.0	Paladino et al. 10)
CaTiO ₃₋₈	elect. cond.	—	H _m = 13.0	Gorge & Grace 4)
Fe ₃ O ₄	¹⁸ O exchange	3.2 (± 1.6) × 10 ⁻¹⁴	17.0 ± 1.7	Castle & Surman 11)
Al ₂ O ₃	"	6.3 × 10 ⁻⁸	$\left\{ \begin{array}{l} 57.6 \text{ a)} \\ 152 \text{ b)} \end{array} \right.$	Oishi & Kingery 6)
Fe ₂ O ₃	"	1 × 10 ⁻¹¹	146 b)	Kingery & Nelson 7)

Remarks ;

- a) Low temperature (structure sensitive) range.
- b) High temperature (structure insensitive) range.
- c) Energy for mobility of oxygen.
- d) Formation energies of oxygen vacancy.

してであるが、一方還元された酸化物中での酸素の拡散エネルギーはこれよりいくぶん小さく求められている。Paladino et al.¹⁰⁾ は $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ について ^{18}O 交換反応より 15.5 kcal/mole - また Gorge および Grace⁹⁾ は $\text{CaTiO}_{3-\delta}$ について、酸化反応の際の電気伝導率の変化を追跡し、 13.0 kcal/mole と求めている。

真空焼成によって得た立方ペロフスカイト相に対して求めた活性化エネルギー $6 \sim 10 \text{ kcal/mole}$ は $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ および $\text{CaTiO}_{3-\delta}$ の立方ペロフスカイト相での酸素拡散のそれとほぼ一致することから欠陥生成エネルギーを含まない拡散の活性化エネルギーであると考えられる。

ところが真空焼成して得たブラウンミラーライト相の酸化反応の場合、見掛けの活性化エネルギーはかなり高く得られている。この差は酸化反応の際にブラウンミラーライト相から立方ペロフスカイト相への構造変化を伴うことによつて生じたものであると理解すると、この時の構造変化に要するエネルギーは $\text{SrFeO}_{2.5}$ に対して $(53-10) \approx 40 \text{ kcal/mole}$ と得られる。この考え方に従えば、La あるいは Y が固溶することによつて活性化エネルギーが減少することはブラウンミラーライト相が次オに小さく、立方ペロフスカイト相に近づき、またがうて構造変化に要するエネルギーが減少することは容易に理解されよう。

第 9 章 酸素欠陥量の磁気的性質への影響

9.1 緒言

最後に酸素欠陥の物性、特に磁性への影響について研究した結果を述べる。ペロフスカイト型フェライトはその構造における Fe-O の結合の様子から考えて、超交換相互作用 (*superexchange interaction*) および結晶場の歪みによる化学結合の相違の研究に好都合の化合物であり、磁性の本質の解明に果たした役割は大きい。したがって、ペロフスカイト酸化物の磁性に関する論文は非常に数多く報告されている。それについての詳細はここでは省略するが、White¹⁾ および渡辺ら²⁾ による最近の総説を参照されたい。一方ブラウンミラーライト構造は欠陥ペロフスカイト構造の1つの極限として考えられ、それとの関連において興味を持たれている。 $\text{CaFeO}_{2.5}$ の中性子回折は Friedman et al.³⁾ および Fukase et al.⁴⁾ によってなされ、 720°K にネール温度 (*Néel temperature*) を持つ G-型⁵⁾ 反強磁性体であり、そのスピン方向は c 軸方向を向いていることが知られている。この結果は酸素欠陥の存在にもかかわらず、 LaFeO_3 および YFeO_3 ⁶⁾ の磁気構造とあまり変わらないことを示している。また、この物質の磁性の温度変化から、寄生強磁性 (*parasitic ferromagnetism*) が観察されている。

広義の格子欠陥 (イオン欠損、不純物イオンの置換、混合原子価など) の物性への影響は多様性を極め、その解析は非常に困難である。磁性においてもまたその例外ではない。したがって、空气中焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Y, La, Bi etc}$) 系は酸素欠陥および、Fe の混合原子価を同時に含むため、研究対象から除外

真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{MxFeO}_{3-\delta}$ 系 (主として $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系) に
ついて研究を行った。

9. 2 実験結果

(実験方法は 2. 6 を参照)

9. 2. 1 フラウンミラーライト相およびオーロファイト相 の磁性

$\text{SrFeO}_{2.5}$ および $\text{CaFeO}_{2.5}$ の磁場に対する磁化 (magnetization) の関係を Fig. 9. 1 に示す。ともに原点を通る直線が得られ、直線の勾配より磁化率 (magnetic susceptibility) は $\text{SrFeO}_{2.5}$ で 9.20×10^{-6} c.g.s. emu/gr また $\text{CaFeO}_{2.5}$ で 11.3×10^{-6} c.g.s. emu/gr となる。この磁化率の値は Fe^{3+} を含む常磁性物質と比較して非常に小さいこと、また 7 章のメスバウワースペクトルから判断して反強磁性物質であることが解る。

Fig. 9. 2 に両試料を室温から 600°C まで連続昇温した時の磁化の変化を示す。 $\text{CaFeO}_{2.5}$ の Neel 温度は 445°C 、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ のそれはほぼ 455°C 付近にみられる。 $\text{CaFeO}_{2.5}$ の Neel 温度の文献値は⁴⁾ 447°C で実験値とよく一致している。Neel 温度での磁化の変化は $\text{CaFeO}_{2.5}$ で、反強磁性の典型的な転移を示すが、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ では温度による磁化の変化はあまりなく、転移に際しても急激な変化はみられないのが特徴である。

次に、 LaFeO_3 および YFeO_3 の磁化と磁場との関係を調べたところ、Fig. 9. 3 が得られた。それより解るように、 1100°C

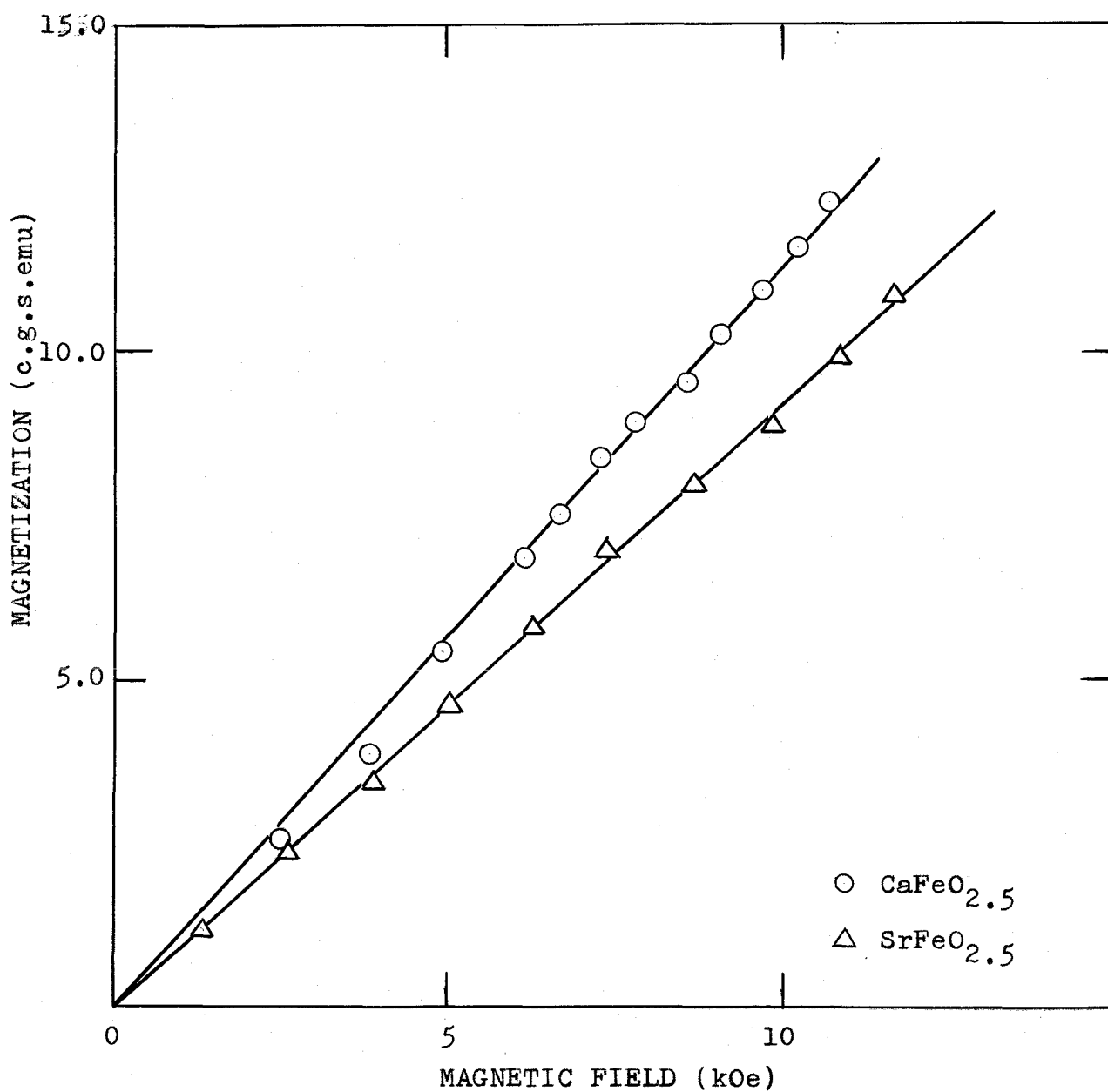


Fig. 9.1 Magnetization vs. Magnetic Field in $\text{CaFeO}_{2.5}$ and $\text{SrFeO}_{2.5}$.

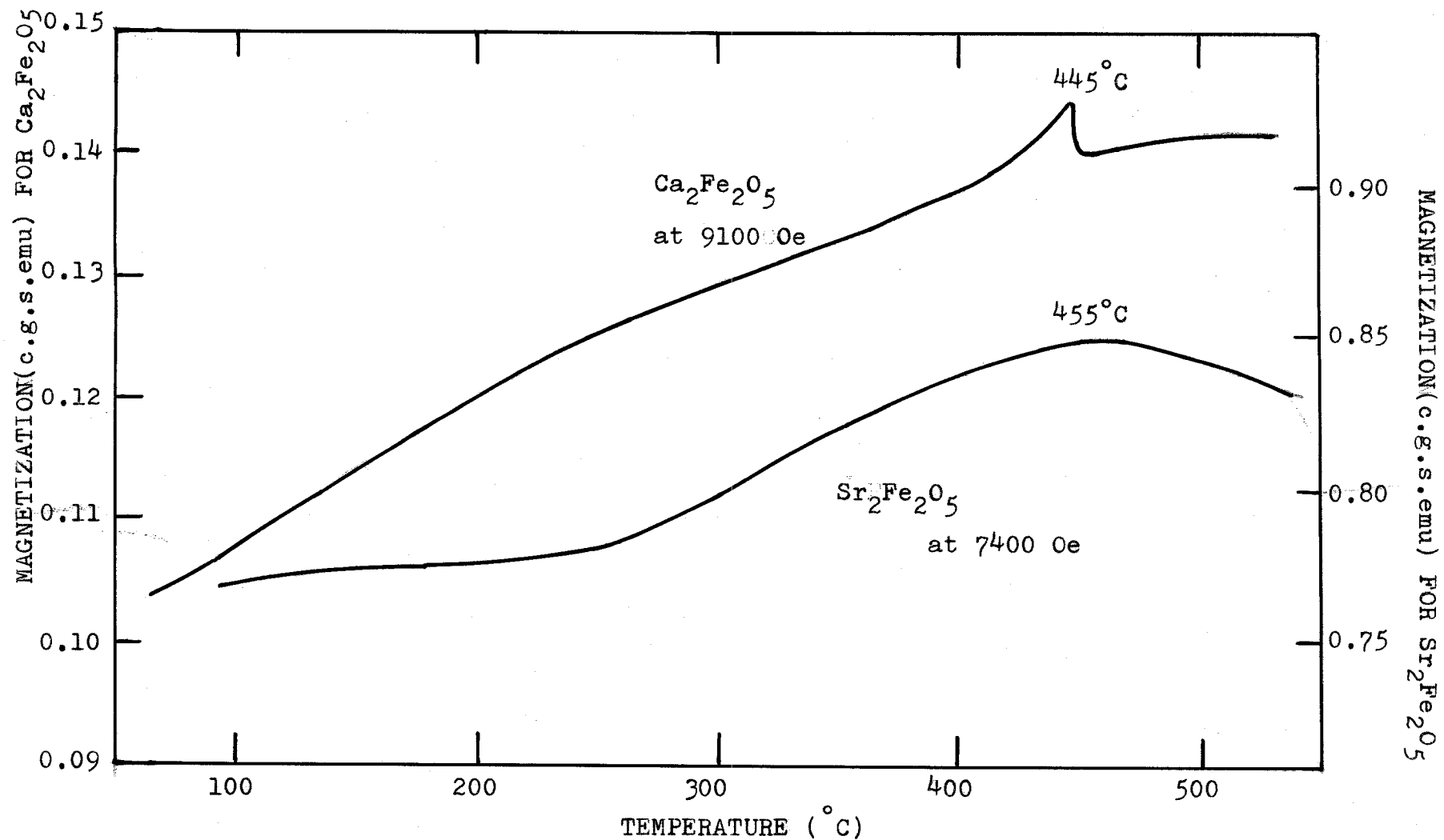


Fig. 9.2 Magnetization vs. Temperature for the Specimens of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

焼成 LaFeO_3 では直線関係が得られたが、厳密には原点を通らない。
 。 1300°C 焼成 LaFeO_3 の磁化の大きさは 1100°C 焼成試料のそれより大きく、しかも磁場では直線関係からのずれがみられる。
 。 1300°C 焼成 YFeO_3 ではさらにその傾向は強くなる。この磁化曲線は一般式

$$\sigma = \sigma_0 + \chi_g H \quad (1)$$

にあてはめて解析できる。すなわち、弱い強磁性（その飽和磁化が σ_0 ）が反強磁性（その磁化率は χ_g ）に伴っている場合で、通常この強磁性は“寄生強磁性（*parasitic ferromagnetism*）”あるいは“弱強磁性（*weak ferromagnetism*）”と呼ばれている。この寄生強磁性は主として希土類オーストエライト、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 NiF_2 でみられる。Dzyaloshinsky⁶⁾ は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ について、結晶およびスピンの配列の対称性の考察から、この反強磁性体の部分格子磁化（*sub-lattice magnetization*） $\vec{M}_1$ および $\vec{M}_2$ の間に $\vec{D} \cdot [\vec{M}_1 \times \vec{M}_2]$ 型の相互作用が働いて、 $\vec{M}_1$ 、 $\vec{M}_2$ を反平行からそろす可能性があることを指摘した。これに対し、Moriya⁷⁾ は異方的超交換相互作用の理論を拡張して原子論的解釈を与え、 NiF_2 での寄生強磁性について説明している。希土類オーストエライト（ MFeO_3 ）で観測された寄生強磁性の強さは M が Y、Dy、Gd、Lu、Ho、Er、Eu、Sm でそれぞれ $\sigma_0 = 1.55, 1.38, 1.1, 1.07, 1.06, 1.01, 0.94, 0.90$ c.g.s. emu/gr と得られている⁸⁾。

YFeO_3 の σ_0 の実測値は 2.16 c.g.s. emu/gr であり、磁気モーメントは 0.075 B.M.（ボーア磁子：Bohr magneton）/molecule となり文献値の 1.55 c.g.s. emu/gr よりかなり大きくなっている。一方 LaFeO_3 は 1100°C 焼成試料で 0.01 c.g.s. emu/gr で非常

に小さいが、 1300°C 焼成試料では $0.55 \text{ c.g.s. emu/gr}$ であり、それぞれ 4×10^{-4} および $0.012 \text{ B.M./molecule}$ を与える。しかも σ と H の直線関係の勾配より求めた磁化率は YFeO_3 、 1300°C および 1100°C 焼成の LaFeO_3 でそれぞれ 18.1×10^{-6} 、 16.7×10^{-6} 、 $10.6 \times 10^{-6} \text{ c.g.s. emu/gr}$ となり、 σ_0 が大きくなるにつれて反強磁性の磁化率も大きくなることが解り、また焼成温度の違いによって、派生する寄生強磁性の強さが種々変化することが解った。

LaFeO_3 の両試料の磁化の温度変化の様子を Fig. 9.4 に示す。右側の縦軸には 1300°C 焼成試料の磁化、左側の縦軸には 1100°C 焼成試料の磁化を目盛ってある。この図より明らかのように 1100°C 焼成試料は反強磁性の温度変化を示し、Néel 温度は 442°C であるが、一方 1300°C 焼成試料は強い寄生強磁性のため、見掛け上反強磁性の温度変化の特徴は消えて、強磁性の温度変化になっていると解釈すべきである。この転移点は約 470°C であり、両試料での転移点の差はあまりない。この温度は Treves⁹⁾ の求めた値 465°C とほぼ一致している。

YFeO_3 の磁化の温度変化も 1300°C 焼成の LaFeO_3 と同じように強磁性的であり、得られた Curie 温度は 363°C で、これは文献値の 375°C ⁹⁾ および 370°C ¹⁰⁾ よりほぼ 10°C 低く求められている。

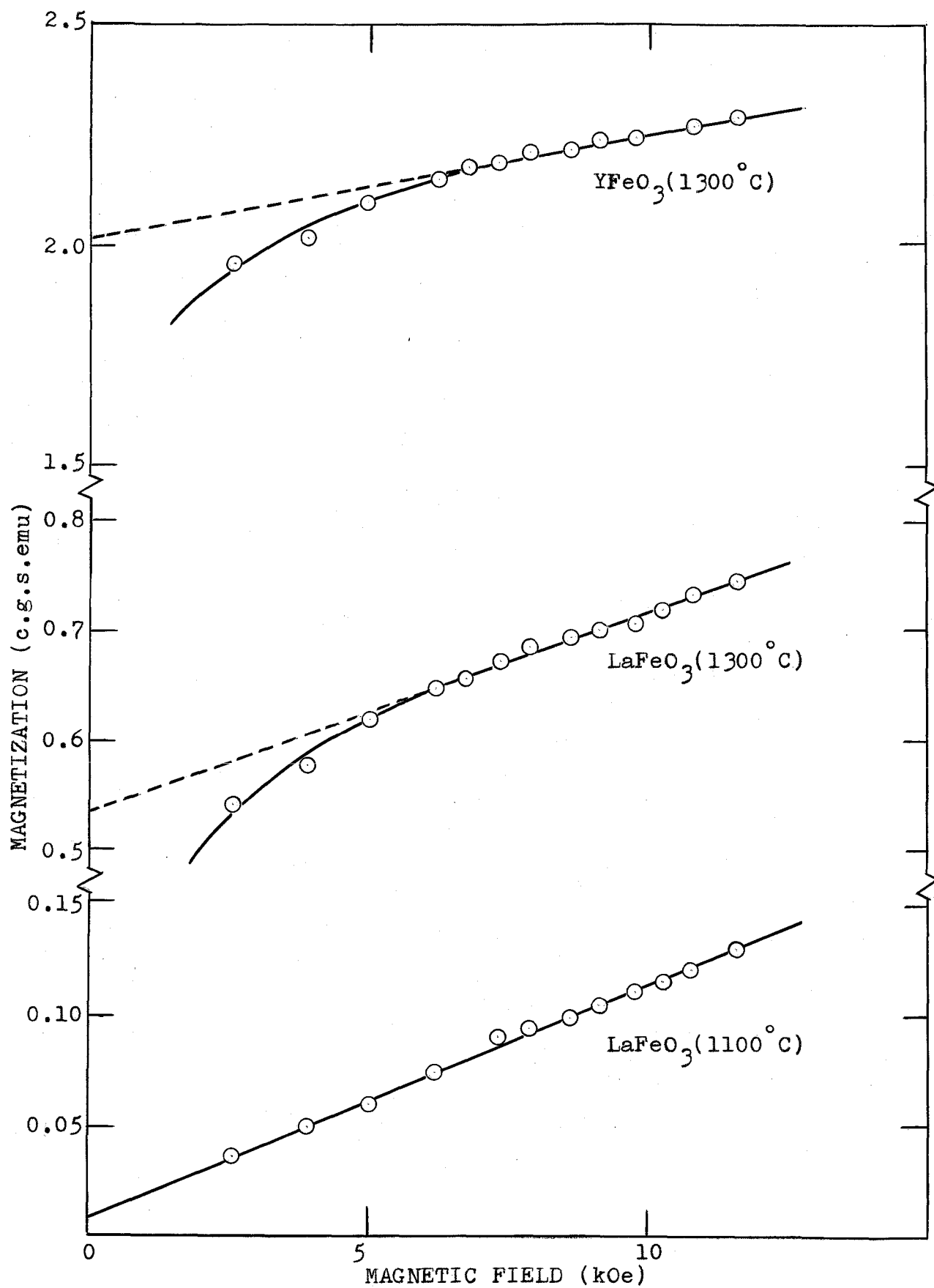


Fig. 9.3 Magnetization vs. Magnetic Field of LaFeO₃ and YFeO₃ Annealed in Air.

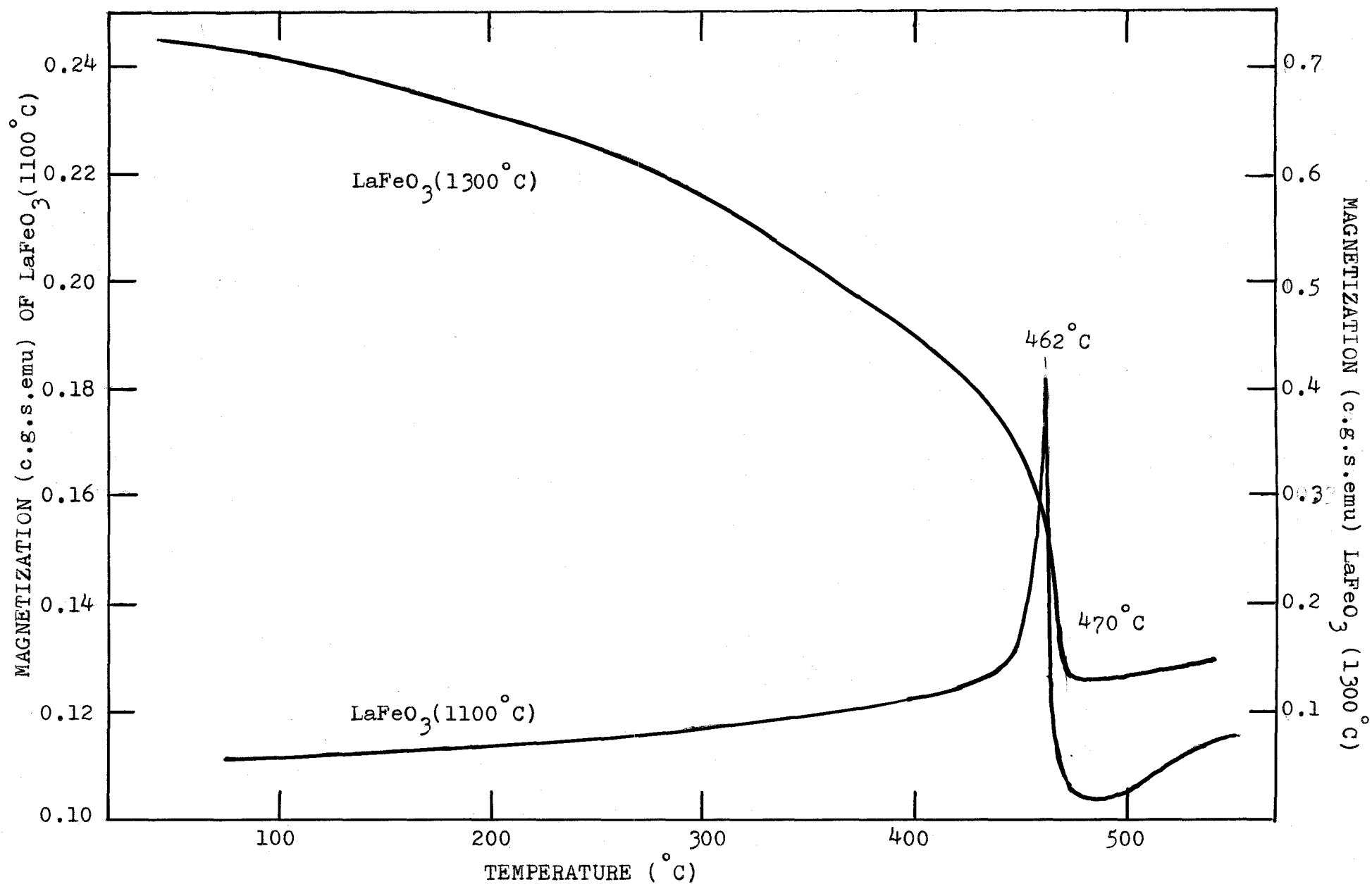


Fig. 9.4 Magnetization at 9100 Oe vs. Temperature Annealed in Air.

9.2.2 真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の磁性

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系はX線的には $x = 0 \sim 0.20$ の範囲でフラウンミーラーライト構造を保つが、 $x = 0.30$ 以上では立方ペロフスカイト構造、さらに $x = 0.80$ 以上で LaFeO_3 構造になることが知られているが(6.3参照)、これらの構造変化は酸素欠陥量と密接な関係がある。そこで酸素欠陥量と磁性との関係を調べることを試みた。

$x = 0 \sim 0.30$ の範囲では磁化と磁場の関係は原点を通る直線となり、反強磁性のみである。またこの組成範囲では磁化率はほとんど一定で、 $\chi_g = 8.5 \times 10^{-6}$ c.g.s. emu/gr. と求められた。一方同じ組成範囲での磁化の温度を調べたところ Fig. 9.5 に示すような結果が得られた。La 固溶量の増加、すなわち酸素固溶量の増加によっても、Neel 温度はほとんど変わらず一定で、 $450 \sim 460^\circ\text{C}$ の値になる。しかしこの Neel 温度付近の変化は組成により規則的に変わってゆく。すなわち $x = 0$ では Neel 温度での反強磁性から常磁性への転移は非常にゆるやかであるが、La 固溶量が多くなるにつれて徐々にこの変化が鋭くなってゆく傾向がある。この傾向と、一方 Neel 温度がほとんど変化しないことを併せ考えることにより、斜方オーソフェライト型 LaFeO_3 とフラウンミーラーライト型 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 中での $\text{Fe}(\text{oct.})-\text{O}-\text{Fe}(\text{oct.})$ の超交換相互作用の強さはほぼ同じであるが、オーソフェライト中の Fe は全て 6 配位で、フラウンミーラーライト中の Fe は 6 配位と 4 配位が同数あって、 $\text{Fe}(\text{oct.})-\text{O}-\text{Fe}(\text{oct.})$ の結合以外に 180° 線型結合していない $\text{Fe}(\text{oct.})-\text{O}-\text{Fe}(\text{tet.})$ および $\text{Fe}(\text{tet.})-\text{O}-\text{Fe}(\text{tet.})$ の結合が加わっている。これらの結合の角度は $\angle \text{Fe}(\text{oct.})-\text{O}-\text{Fe}(\text{tet.})$ で 147° 、 $\angle \text{Fe}(\text{tet.})-\text{O}-\text{Fe}(\text{tet.})$ で 132° であり、

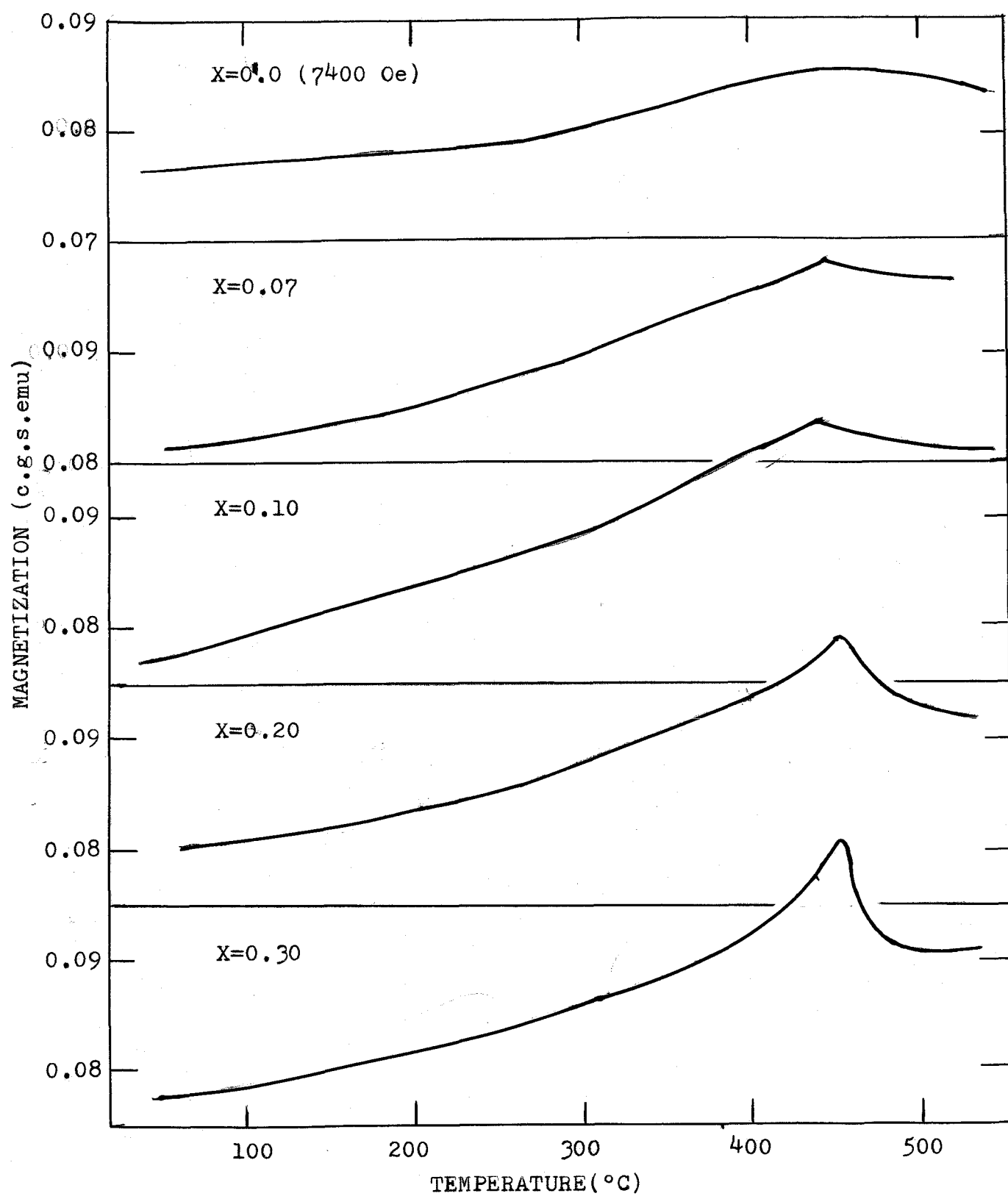


Fig. 9.5 Magnetization at 9100 Oe vs. Temperature in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

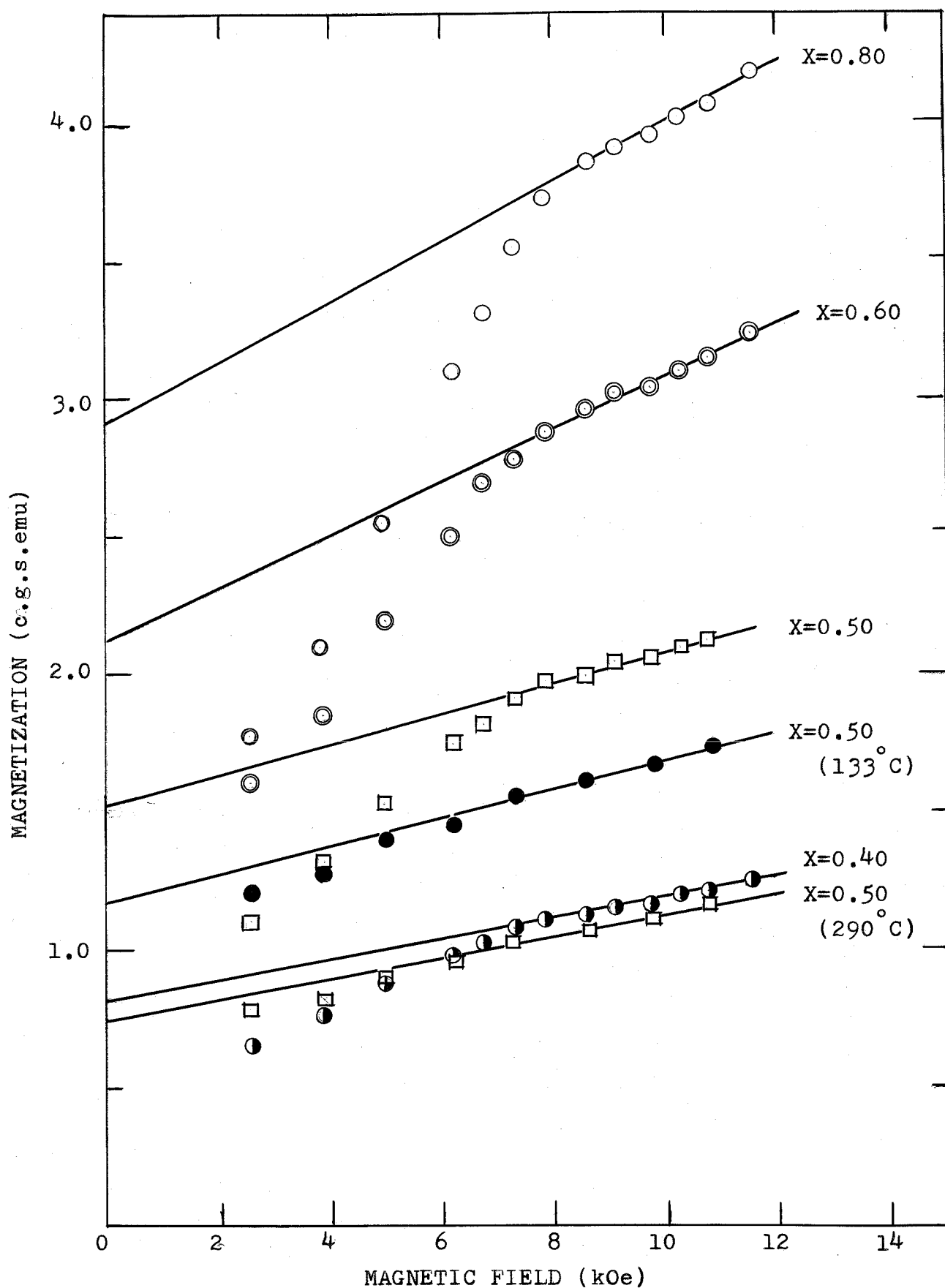


Fig. 9.6 Magnetization vs. Magnetic Field in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.40 \leq x \leq 0.80$) Annealed in Vacuum.

これは $\angle \text{Fe}(\text{oct}) - \text{O} - \text{Fe}(\text{oct})$ の 167° と比較してかなり弱い
ため、反強磁性相から常磁性相への一次転移が広い温度範囲にわ
たって起り、いわゆる散漫転移 (diffuse transition) になる。
一方これに La が固溶し酸素が格子中に次々に浸透すると 6 配位
の Fe が増加するとともに $\text{Fe}(\text{oct}) - \text{O} - \text{Fe}(\text{oct})$ の結合数が増
し、転移点でのピーク中は次々に鋭くなると理解できる。事実、
完全に $\text{Fe}(\text{oct}) - \text{O} - \text{Fe}(\text{oct})$ の結合からなる LaFeO_3 の転移の
際のピークは上述の組成範囲の固溶系のいずれのピークよりも鋭
いことが Fig. 9.4 で示した 1100°C 焼成 LaFeO_3 で観測されている
ことからこの推論が正しいことが解かる。

$x = 0.40$ 以上の La 固溶量を含む試料の^{磁化}磁場変化を Fig. 9.6 に
 $x = 0.50$ での測定温度を変えた時の磁場変化とともに示す。

$x = 0.40 \sim 0.80$ の組成範囲では寄生強磁性が反強磁性に伴って生
じ、しかも La 固溶量の増加とともに寄生強磁性の磁化 σ_p は大
きくなり、同時に反強磁性の磁化率も大きくなることが認められ
る。また $x = 0.50$ で、磁化と磁場の関係を温度を変えて調べると、
やはり σ_p の増大に伴い、 χ_g の増加が観測された。Table
9.1 a に磁化率 χ_g 、寄生強磁性の磁化 σ_p および Néel 温度
の値をまとめて示す。

Table 9.1 Magnetic Data in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (M=La,Y)

Annealed in Vacuum.

a) $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ at Room Temperature

comp.(x)	$\chi_g(\text{c.g.s.emu}) \times 10^6$	$\sigma(\text{c.g.s.emu})$	$T_N(^{\circ}\text{C})$
0.0	9.20	0	455
0.07	8.58	0	445
0.10	8.54	0	445
0.15	8.48	0	459
0.20	8.43	0	450
0.30	8.45	0	458
0.40	36.1	0.83	478
0.50	61.3	1.47	468
(133 $^{\circ}\text{C}$) ^{a)}	52.0	1.18	
(290 $^{\circ}\text{C}$) ^{a)}	37.6	0.72	
0.60	95.9	2.09	468
0.80	121.9	2.80	450
1.00 $^{\circ}$ b) (1100 $^{\circ}\text{C}$)	10.6	0.01	462
1.00 $^{\circ}$ b) (1300 $^{\circ}\text{C}$)	16.7	0.55	470

b) $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ at Room Temperature

comp.(x)	$\chi_g(\text{c.g.s.emu}) \times 10^6$	$\sigma(\text{c.g.s.emu})$	$T_N(^{\circ}\text{C})$
0.0	9.20	0	455
0.15	8.19	0.55×10^{-2}	383
0.20	9.06	0.60×10^{-2}	385
0.25	8.84	1.68×10^{-2}	383
0.30	6.09	27.5×10^{-2}	380
1.00 $^{\circ}$ b) (1300 $^{\circ}\text{C}$)	18.1	2.16	363

Remarks ;

a) Measuring temperature.

b) Annealing temperature in air.

9.2.3 真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系の磁性

真空焼成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系における立方ペロフスカイト相 ($x = 0.15 \sim 0.30$) についても同様の磁気測定を行った。その結果については Table 9.1. b に示す。

$x = 0.15$ の試料での磁化と磁場は直線関係にあるが、原点を通らず、(たがって非常に弱い寄生強磁性を伴う。この寄生強磁性の磁化の強さは Y 固溶量とともに次第に強くなること、および Néel 温度での反強磁性から常磁性への転移が次第に鋭くなることは La 固溶量の場合と同じであるが、Y 固溶系では $x = 0.30$ で磁化の温度変化は強磁性的变化に変わる。この $x = 0.30$ の試料について、興味深い磁気的現象がみられた。それは真空中 (2×10^{-3} mm Hg) で焼成した試料粉末に磁石を近づけると適当な大きさの粒子は引きつけられるが、この粒子を選び出し、摩砕すると再び磁石を近づけてももはや引張られない。これをさらにペレットにて薄い板状に圧縮したものの破片は再び引きつけられるようになるが再現性はよくない。上述の磁気測定より、この試料は弱い寄生強磁性を伴うことが知られ、また上記の現象が圧力と関係していると予想して、種々の圧力を掛けペレットに試料にて磁気測定を行ったが何ら変化は認められなかった。

この他、空气中焼成試料について、磁気測定および電気測定を行ったが、いずれも酸素欠陥以外に混合原子価が存在することにより現象が複雑であり、また本研究の目的からのものであるため省略した。

9.3 考 察

$\text{SrFeO}_{2.5}$ に La あるいは Y を固溶させることによって、固溶系フェライトには寄生強磁性が現われることを見出した。しかし、この強磁性の原因には他の不純物の存在、磁気的に異なる2相の共存もあり得る。もしこれらが原因であるとすると、 σ_0 と χ_g は独立で、それらの間には相互関係はないであろうし、また強磁性を飽和させる磁場の強さは変化しないはずである。実験事実は全てこれらの予想と反していることから、寄生強磁性の出現とみなすべきである。しかし現段階ではこの強磁性が大きさや存在比を異にする磁区構造を持つのか否かを決定するにはいたっていない。特に強磁性の飽和磁化 σ_0 が大きくなるにつれて、 χ_g が大きくなっていることは明らかである。そこでこの σ_0 と χ_g との関係を改めて検討するために縦軸に χ_g 、横軸に σ_0 を目盛ったのが Fig. 9.7 で、直線関係が得られている。しかもこの図中には組成変化、 $x = 0.50$ の測定温度変化および LaFeO_3 での焼成温度の変化など全て含まれ、それが直線関係を成り立たせている。これより σ_0 と χ_g は一つの要因のみで関係づけられ、組成変化、焼成温度変化および測定温度の変化などが全て同じ要因にまとめられるという特徴が見出された。そこで $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系のメスバウワー効果、また LaFeO_3 の 1100°C と 1300°C の焼成温度の違いによる赤外吸収スペクトルの差、さらに真空焼成系が 200°C 以上で容易に結晶中で酸素が動きうることは加熱重量変化の解析より判明していることなどから判断して、この要因は Fe の周囲の酸素配位、言い換えれば酸素欠陥量であると推定される。しかしながら局所的な酸素欠陥の存在による寄生強磁性の発生機構について強磁性相互作用を理論的に導くことはできないが、Maruya

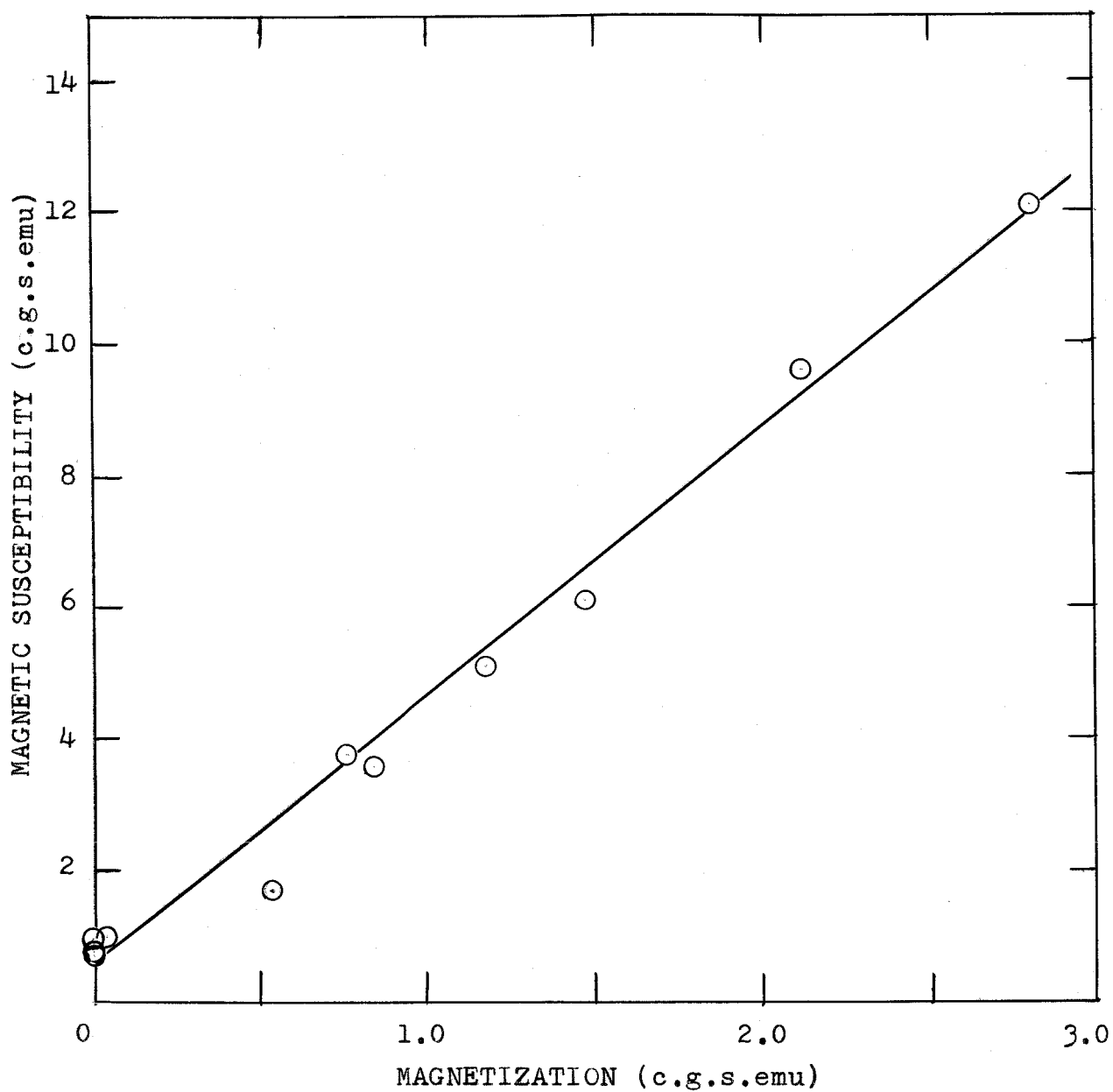


Fig. 9.7 Magnetic Susceptibility vs. Magnetization in the System $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Annealed in Vacuum.

たまたま Dzyaloshinsky が提唱した結晶の対称性から必然的に現われる *intrinsic* な寄生強磁性の他に、酸素欠陥の存在によっても、寄生強磁性 (*extrinsic* な性格を併せてであろうと考えられる) が現われることが本研究で確認されたことは十分に強調できる。

第 10 章 ま と め

本研究はペロフスカイト型フェライトにおける酸素欠陥の本質を究明することを目的とし、主としてストロンチウムフェライトの Sr の一部を Y および La などで置換固溶させることにより欠陥を制御し、粉末 X 線回折により、ペロフスカイト相およびブラウンミラーライト相の相関係、さらに格子定数の変化を調べ、またメスバウワー効果、赤外吸収スペクトルなどを用いて、X 線回折からは得られない Fe の局所的な配位関係および化学結合について研究した。さらに真空焼成試料を酸化反応の際の重量増加曲線を解析することにより酸素欠陥量と反応性の関係、また磁氣的性質への影響を研究したが以下得られた結果をまとめる。

空气中焼成試料 $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}^{4+,3+}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Y}, \text{Bi}, \text{In}$) 系は Fe^{3+} 、 Fe^{4+} の混合原子価および酸素欠陥を同時に含む系であるが、M の固溶量と立方相での格子定数の関係は固溶原子の種類を問わず、固溶量が少ない時で $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の反応による格子定数の急激な増加、また固溶量が多くなると酸素欠陥を減少させることにより格子定数の減小となる。この $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の変化、引続く酸素欠陥の減少の過程は Y 固溶系において化学分析および密度の測定より確認された。これらの実験結果からある程度の酸素欠陥の存在が立方ペロフスカイト相を安定にする効果を持つと判断された。また各固溶原子の固溶限界はトレランスファクター 1.0 ± になる組成であることから、全く幾何学的条件のみによって支配されるものと結論される。

上述の結果を確認するために空气中焼成試料をさらに真空焼成により Fe^{4+} を全て Fe^{3+} に還元した固溶系で X 線回折を試みた結果 La および Y が固溶し、酸素欠陥量が減少するにいたったが、端

成分 $\text{SrFeO}_{2.5}$ のフラウンミラーライト構造が次方にくずれ、ついに立方ペロフスカイト相が出現することが確認された。しかし、酸素欠陥がある程度以上少くなるともはや等軸相は保たれず斜方相に歪む。ここで得られた立方ペロフスカイト相の格子定数 ($\text{Sr}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{FeO}_{3-\delta}$ で $a_0 = 3.926 \text{ \AA}$) は空气中焼成試料のそれ ($a_0 = 3.890 \text{ \AA}$) よりも大きく、また酸素量の増加によって格子の収縮が観測された。

$\text{SrFeO}_{2.5}$ は真空焼成のような還元雰囲気中でのみ生成するが、 $\text{CaFeO}_{2.5}$ は空气中焼成によっても生成する。そこで上述の結果を同様の固溶系である空气中焼成 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系および Fe 位置を Ti で置換固溶した $\text{CaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系への適用を試みた。それによると両固溶系とも固溶量の増加に伴いフラウンミラーライト相は次方にくずれるが真空焼成系とは異なり立方相は得られず、Y 固溶系の $x = 0.25$ の組成でフラウンミラーライト相とペロフスカイト相の中間的構造と考えられる新相 (フラウンミラーライト正相) の出現をみた。これは斜方格子として指数づけすると格子定数は $a_0 = 11.060 \text{ \AA}$ 、 $b_0 = 14.916 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 5.426 \text{ \AA}$ と得られた。一方 Ti 固溶系の $x = 0.30$ の組成でもさらに新しい別のペロフスカイト相が得られ、Y 固溶系の場合と同様、斜方格子に基づいてほぼ完全に指数づけされ、格子定数は $a_0 = 5.443 \text{ \AA}$ 、 $b_0 = 5.532 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 7.474 \text{ \AA}$ と得られた。

ABO_3 型ペロフスカイト構造の基本は酸素の作る八面体の頂点共有の 3 次元構造であるが、酸素欠陥の存在は当然この配列を乱し、Fe の周囲は 6 配位以外の配位になるはずであるが、X 線回折を用いての研究はこの欠陥が規則配列しない限り無力である。そこでこの不利を補うため、メスバウワー効果によって調べたところ、Fe の周囲の配位に関して新しい知見が得られた。すなわ

ち、ペロフスカイト構造中に酸素欠陥が存在すると、残りの酸素が容易にシフトし、6配位以外に5配位および4配位を生ずるといふ、いわゆる混合配位によって安定化することが解った。この事実に関してはさらに赤外吸収スペクトルで Fe-O 伸縮振動の吸収線の分岐によっても確認された。この結果は単純酸化物中ですでに確認されてはいるが、複酸化物に対し、以前より予想はされていたが、実験的に見出されたのは本実験が始めてであり、酸素欠陥の本質の一部を明らかにすることができた。

さらに真空焼成試料を空气中で加熱し、その重量変化を解析することにより酸素拡散の研究を試みた。この際、測定時間を大巾に短縮させ、しかも従来の等温測定法と精度が変わらない連続昇温による拡散定数の算出方法を提案した。それによると、この酸化反応は空气中より固体粒子への酸素の拡散が律速となり、ブラウンミラーライト相から立方ペロフスカイト相に変化するにつれて酸化反応温度は徐々に低温側にシフトすることを観測し、これは酸素の拡散定数 D_0 は酸素欠陥量の減少のため小さくなるが、それ以上に活性化エネルギーの低下の効果が現われたことによると理解される。得られた欠陥ペロフスカイト中で酸素が移動するための活性化エネルギーは $6 \sim 10 \text{ kcal/mole}$ で、一方ブラウンミラーライト相から立方ペロフスカイト相への構造変化を伴う場合はこれよりかなり大きくなる。すなわち $\text{SrFeO}_{2.5}$ では 53 kcal/mole で、La あるいは Y の固溶量の増加に伴う酸素欠陥量の減少は急激に活性化エネルギーを減少させる。この現象は酸素欠陥量の減少はよりブラウンミラーライト相が立方ペロフスカイト相に近づくことに起因していると理解され、したがって、この構造変化のために要するエネルギーは最大に見積っても 40 kcal/mole 程度である。

最後に酸素欠陥の磁氣的性質への影響を調べた結果、酸素欠陥量が多くなると磁気転移の際、磁化曲線の変化はフロードになる。さらに従来の *intrinsic* な意味での寄生強磁性の他に酸素欠陥の存在による *extrinsic* な性格を持つ寄生強磁性の発生が観察された。

謝 辞

本研究を進めるにあたって終始暖かい御指導、御鞭達を賜った大阪大学産業科学研究所教授桐山良一博士、同研究所助教授桐山秀子博士ならびに河合七雄博士に深く感謝致します。

また本論文作製にあたり有益な御助言と御指導下さった同大学産業科学研究所教授小泉光恵博士、同大学理学部教授池田重良博士に厚く御礼申し上げます。

実験の際には同研究所技官鈴木繁一氏、ならびに計算機使用の際には同大学大学院生中村治氏に一方ならぬ御世話になりましたがここで深く御礼申し上げます。

またメスバウワー効果の測定に際して御世話下さった同大学産業科学研究所助教授菊池理一博士に深く感謝いたします。

赤外吸収スペクトルの測定の際御協力下さった同大学蛋白質研究所教授宮沢辰雄博士、同大学大学院学生大窪和夫氏に深く御礼申し上げます。

さらに終始、研究についての議論等の御力をいただいた同大学産業科学研究所助教授金丸文一博士および桐山研究室の皆様ならびに東京工業大学助手新重光氏に心から御礼申し上げます。

最後に長い間経済的支援を賜りました財団法人新教育英会に対し深く感謝致します。

a) 1 ~ 6 章 の 参 考 文 献

- 1) W.Schottky and C.Wagner, Z. Phys. Chem., 11B,163(1930)
W.Schottky, Z. Phys. Chem., 29B,353(1935)
- 2) I.Frenkel, Z. Phys., 35,652(1926)
- 3) M.Kestigian, J.G.Dickinson and R.Eard, "Ion-Deficient Phase in Titanium and Vanadium Compounds of the Perovskite Type."
J. Am. Chem. Soc., 79,5598(1957)
- 4) F.Galasso, L.Katz and R.Ward, "Substitution in the Octahedrally Coördinated Cation Positions in Compounds of the Perovskite Type."
J. Am. Chem. Soc., 81,820-823(1959)
- 5) J.C.Boyce, "Spectroscopy in the Vacuum Ultraviolet."
Rev. Mod. Phys., 13,1-57(1941)
- 6) F.Kanamaru, H.Miyamoto, Y.Mimura, M.Koizumi, M.Shimada, S.Kume and S.Shin, "Synthesis of a New Perovskite CaFeO_3 ."
Mat. Res. Bull., 5,257-262(1969)
- 7) M.Erchak, I.Fankuchen and R.Ward, "Reaction between Ferric Oxide and Barium Carbonate in the Solid Phase. Identification of Phases by X-Ray Diffraction."
J. Am. Chem. Soc., 68,2085-2093(1946)
- 8) W.W.Malinofsky and H.Kedesdy, "Barium Iron Oxide Isomorphs of Hexagonal and Tetragonal BaTiO_3 ."
J. Am. Chem. Soc., 76,3090-3091(1954)
- 9) H.J.Van Hook, "Oxygen Stoichiometry in the Compound BaFeO_{3-x} ."
J. Phys. Chem., 68,3786-3789(1961)
- 10) S.W.Derbyshire, A.C.Fraker and H.H.Stadelmaier, "A Barium-Iron-Oxide with the Perovskite Structure."
Acta Cryst., 14,1293(1966)

- 11) S.Mori, "Phase Transformation in Barium Orthoferrate BaFeO_{3-x} ."
J. Am. Ceram. Soc., 49, 600-605(1966)
- 12) T.Negas and R.S.Roth, "Synthesis of Barium Ferrates in Oxygen."
J. Res. N.B.S., Physics and Chemistry, 73A, 425-430(1969)
- 13) H.L.Yakel, "On the Structures of Some Compounds of the Perovskite Type."
Acta Cryst., 8, 394-398(1955)
- 14) J.B.MacChesney, R.C.Sherwood and J.F.Potter, "Electric and Magnetic Properties of the Strontium Ferrates."
J. Chem. Phys., 43, 1907-1913(1965)
- 15) T.R.Clevenger, "Effect of Fe^{4+} in the System $\text{SrFeO}_3\text{-SrTiO}_3$."
J. Am. Ceram. Soc., 46, 207-210(1963)
- 16) H.Watanabe, "Magnetic Properties of Perovskites Containing Strontium I. Strontium-Rich Ferrites and Cobaltites."
J. Phys. Soc. Japan, 12, 515-522(1957)
- 17) R.Collongues, M.Perez y Jorba and J.Lefèvre, Bull. Soc. Chim. France, 70(1961)
- 18) R.W.Kiser, "Tables of Ionization Potentials."
U.S. Atomic Energy Commission TID-6142(1960)
- 19) J.B.MacChesney, J.J.Jetzt, J.F.Potter, H.J.Williams and R.C.Sherwood, "Electrical and Magnetic Properties of the System $\text{SrFeO}_3\text{-BiFeO}_3$."
J. Am. Ceram. Soc., 49, 644-647(1966)
- 20) 水谷、加藤、北沢、大隈、 $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0 \sim 0.5$) の酸素欠損と結晶変化
工化、73, 1103 ~ 1110 (1970)

- 21) T.Negas and R.S.Roth, "The System $\text{SrMnO}_{3-\delta}$."
J. solid State Chem., 1, 407-418(1970)
- 22) J.B.MacChesney, J.F.Potter, R.C.Sherwood and
H.J.Williams, "Oxygen Stoichiometry in the Barium
Ferrates; Its Effect on Magnetization and Resistivity."
J. Chem. Phys., 43, 3317-3322(1965)
- 23) R.Ward and D.Struther, "Reactions in the Solid State.
I. The Reactions between Barium Carbonate and Ferric
Oxide in the Presence of Oxygen."
J. Am. Chem. Soc., 59, 1849-1854(1937)
- 24) H.Hughes, P.Roos and D.C.Goldring, "X-Ray Data on
Some Calcium-Iron-Oxygen Compounds."
Min. Mag., 36, 280-291(1967)
- 25) O.Schmitz-Dumont and H.Reckhard, Monatsh. Chemie,
90, 134(1959)
- 26) S.Anderson and A.D.Wadsley, "Five-Coordinated Titanium
in $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$."
Nature, 187, 499-500(1960)
- 27) A.D.Wadsley, in "Nonstoichiometric Compounds" (L.Mandel-
corn, Ed.), Academic Press Inc., New York, N.Y., 1964,
Chapter 3
- 28) 桐山・山村. 「ニオブ・タングステン・ストロンチウムフェライトの物性と焼結」
工化. 71, 1390 - 1397 (1968)
- 29) 桐山・田端. 「チタン酸ストロンチウムとストロンチウムフェライト
固溶体の焼結」 工化. 71, 1385-1390 (1968)
- 30) V.M.Goldschmidt, T.Barth and G.Lunde, Str. Norske
Vidensk. Akad., Matem.-Naturvid. Kl., No.7(1925)

- 31) P.Duwez, F.Odell and F.H.Brown, "Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia."
J. Am. Ceram. Soc., 35,107-113(1952)
- 32) H.D.Megaw, Proc. Phys. Soc., 58,133, 326(1946)
- 33) R.S.Roth, "Classification of Perovskite and Other ABO_3 Type Compounds."
J. Res. N.B.S., 58,75-88(1957)
- 34) E.A.Wood, "Polymorphism in Potassium Niobate, Sodium Niobate and Other ABO_3 Compounds."
Acta Cryst., 4,353(1951)
- 35) S.Geller and E.A.Wood, "Crystallographic Studies of Perovskite-Like Compounds. I. Rare Earth Orthoferrites and $YFeO_3$, $YCrO_3$, $YAlO_3$."
Acta Cryst., 2,563(1956)
- 36) M.Eibschütz, "Lattice Constants of Orthoferrites."
Acta Cryst., 19,337-339(1965)
- 37) C.T.Brownmiller und W.C.Hansen, Strukturber., II, 320(1928); Am. J. Sci., 15,224(1928)
- 38) G.Hentschel, N. Jb. Min. Mh., 22(1964)
- 39) E.F.Bertaut, P.Blum et A.Sagnieres, "Structure du Ferrite Bicalcique et de la Brownmillerite."
Acta Cryst., 12,149-159(1959)
- 40) D.K.Smith, "Crystallographic Changes with the Substitution of Aluminium for Iron in Dicalcium Ferrite."
Acta Cryst., 15,1146-1152(1962)
- 41) R.W.Grant, "Nuclear Electric Field Gradient at the Iron Sites in $Ca_2Fe_2O_5$ and Ca_2FeAlO_5 ."
J. Chem. Phys., 51,1156-1162(1969)

- 42) A.A.Colville, "The Crystal Structure of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and its Relation to the Nuclear Electric Field Gradient at the Ion Sites."
Acta Cryst., B26, 1469-1473(1969)
- 43) L.Pauling, "The Sizes of Ions and the Structure of Ionic Crystals."
J. Am. Chem. Soc., 49, 765-790(1927)
- 44) V.M.Goldschmidt, T.Barth and W.H.Zachariasen, Str. Norske Vidensk. Akad., 1, Mat.-Nat. Kl., No.2(1926)
- 45) R.D.Shannon and C.T.Prewitt, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides."
Acta Cryst., B25, 925-946(1969)
- 46) R.D.Shannon and C.T.Prewitt, "Revised Values of Effective Ionic Radii."
Acta Cryst., B26, 1046-1048(1970)
- 47) L.J.Cabri, "Density Determinations: Accuracy and Application to Sphalerite Stoichiometry."
Am. Min., 54, 539-548(1969)
- 48) 金丸・桐山. 「アルカリ土類炭酸塩とⅡ型酸化鉄(Ⅲ)の固相反応」 日化. 85, 453-457(1964)
- 49) F.Kanamaru and R.Kiriyama, "Crystal Chemistry of Alkaline-earth Ferrites."
Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., 21, 89-110 (1964)
- 50) L.Vegard und G.Skofteland, "Röntgenometrische Untersuchungen der aus den Substanzen CuCl , CuBr und CuI gebildeten binären Mischkristallsysteme."
Arch. Math. Naturvidensk., 45, 1-27(1942)

- 51) G.G.Libowitz and J.B.Lightstone, "Characterization of Point Defects in Nonstoichiometric Compounds."
J. Phys. Chem. Solids, 30,1025-1036(1967)
- 52) G.G.Libowitz, "Nonstoichiometry and Lattice Defects in Transition Metal Halides."
J. Appl. Phys., 33,399-405(1962)
- 53) J.B.Lightstone and G.G.Libowitz, "Interaction between Point Defect Structure of Nonstoichiometric Compounds."
J. Phys. Chem. Solids, 30,1025-1036(1969)
- 54) G.G.Libowitz, "Thermodynamic Properties and Defect Structure of Nonstoichiometric Compounds."
J. Solid State Chem., 1,50-58(1969)
- 55) J.S.Anderson, "The Constitution of Nonstoichiometric Compounds."
Bull. Soc. Chim. France, 2203-2214(1969)
- 56) D.Ridgley and R.Ward, "The Preparation of a Strontium-Niobium Bronze with Perovskite Structure."
J. Am. Chem. Soc., 77,6132-6136(1955)

b) 7章の参考文献

- 1) R.L.Mössbauer, "Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir¹⁹¹."
Z. Phys., 151,124-143(1958)
- 2) G.Shirane and D.E.Cox, "Mössbauer Study of Isomer Shift, Quadrupole Interaction and Hyperfine Field in Several Oxides Containing Fe⁵⁷."
Phys. Rev., 125,1158-1165(1962)
- 3) R.Walker, G.K.Wertheim and V.Jaccarino, "Interpretation of the ⁵⁷Fe Isomer Shift."
Phys. Rev. Letters, 6,98-101(1961)
- 4) P.K.Gallagher, J.B.MacChesney and D.N.E.Buchanan, "Mössbauer Effect in the System SrFeO_{2.5-3.0}."
J. Chem. Phys., 41,2429-2434(1964)
- 5) P.K.Gallagher, J.B.MacChesney and D.N.E.Buchanan, Mössbauer Effect in the System BaFeO_{2.5-3.0}."
J. Chem. Phys., 43,516-520(1965)
- 6) P.K.Gallagher, J.B.MacChesney and D.N.E.Buchanan, "Mössbauer Effect in the System Sr₃Fe₂O₆₋₇."
J. Chem. Phys., 45,2466-2471(1966)
- 7) U.Shimony and J.M.Knudsen, "Mössbauer Studies on Iron in the Perovskites La_{1-x}Sr_xFeO₃ (0≤x≤1)."
Phys. Rev., 144,361-366(1966)
- 8) P.K.Gallagher and J.B.MacChesney, "Mössbauer Effect in the System Sr_{1-x}La_xFeO₃."
Symposia of the Faraday Soc., No.1, The Mössbauer Effect, pp.40-50(1968)
- 9) F.Wittmann and F.Pobell, "Messungen an Fe⁵⁷ in Calciumaluminatferriten mit Hilfe des Mössbauer Effekts."
Z. Naturforsch., 21a,831-835(1966)

- 10) S.Geller, R.W.Grant, U.Gonser, H.Wiedersich and G.P.Espinosa, "Intrasublattice Antiferromagnetism in $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$." Phys. Letters, 20,115-117(1966)
- 11) H.L.Whitefield, "Mössbauer Effect in the System $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$." Australian J. Chem., 20,859-867(1967)
- 12) A.Hudson and H.J.Whitefield, "Mössbauer Effect Studies on Calcium Ferrites. Part I. Temperatures above the Néel Temperature." J. Chem. Soc.(A), 376-378(1967)
- 13) F.Wittmann, "Quadrupolaufspaltung in Kalzium-aluminatferriten." Phys. Letters, 24A,252-253(1967)
- 14) R.W.Grant, H.Wiedersich, S.Geller, U.Gonser and G.P.Espinosa, "Magnetic Properties of Substituted $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$." J. Appl. Phys., 38,1455-1456(1967)
- 15) S.Geller, R.W.Grant, U.Gonser, H.Wiedersich and G.P.Espinosa, "On the Néel Temperature of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$." Phys. Letters, 25A,722-723(1967)
- 16) U.Gonser, R.W.Grant, H.Wiedersich and S.Geller, "Spin Orientation Determination by Linearly Polarized, Recoil-Free γ -Rays." Appl. Phys. letters, 9,18-21(1966)
- 17) R.W.Grant, S.Geller, H.Wiedersich, U.Gonser and L.D.Fullmer, "Spin Orientation and Magnetic Properties of $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$." J. Appl. Phys., 39,1122-1123(1968)

- 18) R.W.Grant, "Nuclear Electric Field Gradient at the Iron Sites in $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$." J. Chem. Phys., 51,1156-1162(1969)
- 19) A.A.Colville, "The Crystal Structure of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and its Relation to the Nuclear Electric Field Gradient at the Iron Sites." Acta Cryst., 26B,1469-1473(1970)
- 20) G.A.Sawatzky, F. van der Woude and A.H.Morrish, "Cation Distributions in Octahedral and Tetrahedral Sites of the Ferrimagnetic Spinel CoFe_2O_4 ." J. Appl. Phys., 39,1204-1206(1968)
- 21) W.L.Roth, "Defects in the Crystal and Magnetic Structures of Ferrous Oxide." Acta Cryst., 13,140-149(1960)
- 22) D.J.Elias and J.W.Linnett, "Mössbauer Spectrum and Structure of Wüstite." Trans. Faraday Soc., 65,2673-2677(1969)
- 23) J.M.Daniels and A.Rosencwaig, "Mössbauer Spectroscopy of Stoichiometric and Non-Stoichiometric Magnetite." J. Phys. Chem. Solids, 30,1561-1571(1969)
- 24) G.K.Wertheim, "Mössbauer Effect: Principles and Applications," Academic Press, New York, N.Y., 1964
- 25) R.M.Sternheimer, "Quadrupole Antishielding Factors of Ions." Phys. Rev., 130,1423(1963)
- 26) O.C.Kistner and A.W.Sunyar, "Evidence for Quadrupole Interaction of $\text{Fe}^{57\text{m}}$, and Influence of Chemical Binding on Nuclear Gamma-Ray Energy." Phys. Rev. letters, 4,412-415(1960)

- 27) R.Bauminger, S.G.Cohen, A.Morinov and S.Ofer,
"Study of the Internal Field Acting on Iron Nuclei
in Iron Garnets, Using the Recoil-Free Absorption in
 Fe^{57} of the 14.4-keV Gamma Radiation from $\text{Fe}^{57\text{m}}$."
Phys. Rev., 122,743-748(1961)
- 28) A.A.Temperley and H.W.Lefevre, "The Mössbauer Effect
in Marcasite Structure Iron Compounds."
J. Phys. Chem. Solids, 27,85-92(1966)
- 29) D.N.Pipkorn, C.K.Edge, P.Debrunner, G.De Pasquali,
H.G.Drickamer and H.Fauenfelder, "Mössbauer Effect
in Iron under Very High Pressure."
Phys. Rev., 135A,1604-1612(1964)
- 30) V.N.Panyushkin, G.De Pasquali and H.Drickamer,
"Effect of Pressure on the Oxidation State of Ferrates."
J. Chem. Phys., 51,3305-3308(1969)
- 31) G.Burns, "Nuclear Quadrupole Moment of $\text{Fe}^{57\text{m}}$."
Phys. Rev., 124,524-526(1961)
- 32) J.J.Van Loef, "The S-Electron Charge and Spin Density
and Magnetic Moment of Iron at Different Sublattice
Sites in Ferrites and Garnets."
Physica, 32,2102-2114(1966)
- 33) R.Bauminger, S.G.Cohen, A.Morinov, S.Ofer and E.Segal,
"Study of the Low-Temperature Transition in Magnetite
and the Internal Fields Acting on Iron Nuclei in
Some Spinel Ferrites, Using Mössbauer Absorption."
Phys. Rev., 122,1447-1450(1961)
- 34) V.F.Belov, M.N.Devisheva, I.S.Zheludev, E.F.Makarov,
R.A.Stukan and V.A.Trukhtanov, Soviet Phys.,-Solid
State, 6,1301(1963)
- 35) M.Eibschutz, G.Gorodetsky, S.Shtrikman and D.Tres,
"Differential Thermal Analysis and Mössbauer Studies
in Rare-Earth Orthoferrites."
J. Appl. Phys., 35,1071-1072(1964)

- 36) T.Mizoguchi and M.Tanaka, "The Nuclear Quadrupole Interaction of Fe^{57} in Spinel Type Oxides."
J. Phys. Soc. Japan, 18,1301-1306(1963)
- 37) C.Alff and G.K.Wertheim, "Hyperfine Structure of Fe^{57} in Yttrium-Iron Garnet from the Mössbauer Effect."
Phys. Rev., 122,1414-1416(1961)
- 38) W.J.Nicholson and G.Burns, "Quadrupole Coupling Constant, eQq/h , of Fe^{3+} in Several Rare-Earth Iron Garnets."
Phys. Rev., 133,1568-1570(1964)
- 39) D.E.Cox, G.Shirane, P.A.Flinn, S.L.Ruby and W.J.Takei, "Neutron Diffraction and Mössbauer Study of Ordered and Disordered LiFeO_2 ."
Phys. Rev., 132,1547-1553(1963)
- 40) K.A.Wickersheim, R.A.Lefever and B.M.Hanking, "Infrared Absorption Spectrum of the Silicate Ion in the Garnet Structure."
J. Chem. Phys., 32,271-276(1960)
- 41) P.Tarte, "Infrared Spectrum of Garnets."
Nature, 186,234(1960)
- 42) N.T.McDevitt and W.L.Baun, "Infrared Absorption Spectroscopy in Zirconia Research."
J. Am. Ceram. Soc., 47,622-623(1964)
- 43) R.D.Waldron, "Infrared Spectra of Ferrites."
Phys. Rev., 99,1727-1735(1955)
- 44) C.H.Perry and B.N.Khana, "Infrared Studies of Perovskite Titanate."
Phys. Rev., 135,408-412(1964)
- 45) F.F.Bentley, L.D.Smithson and A.L.Rosek, "Infrared Spectra and Characteristic Frequencies, $700\text{-}300\text{ cm}^{-1}$."
Interscience Publishers, A Division of John Wiley and Sons Inc., New York, N.Y.,1968

- 46) A.S.Baker and M.Tinkam, "Far-Infrared Ferroelectric Vibration Mode in SrTiO_3 ."
Phys. Rev., 125,1527-1533(1962)
- 47) W.G.Spitzer, R.C.Miller, D.A.Kleinman and L.E.Howarth, "Far Infrared Dielectric Dispersion in BaTiO_3 , SrTiO_3 , and TiO_2 ."
Phys. Rev., 126,1710-1721(1962)
- 48) R.Marshall and S.S.Mitra, "Infrared Lattice Spectra of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Cr_2O_3 ."
J. Chem. Phys., 43,2893-2894(1965)
- 49) R.C.Miller and W.G.Spitzer, "Far Infrared Dielectric Dispersion in KTaO_3 ."
Phys. Rev., 129,94-98(1963)
- 50) P.Raum, "Crystal Structure of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$."
Nature, 170,708(1952)
- 51) J.S.van Wieringen and J.G.Rensen, "Mössbauer Measurements in Permanent Magnets."
Z. Angew. Phys., 21,69-70(1966)
- 52) J.S.van Wieringen, "The Mössbauer Effect and its Application in Solid-State Research."
Philips Tech. Rev., 28,33-43(1967)
- 53) K.Hareyama, K.Kohen and K.Umematsu, "Nuclear Magnetic Resonance of ^{57}Fe in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$."
J. Phys. Soc. Japan, 29,791-792(1970)
- 54) R.L.Streever, "Nuclear Magnetic Resonance of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$."
Phys. Letters, 27A,563-564(1968)
- 55) K.J.Gallagher, W.Feithknecht and U.Mannweiler, "Mechanism of Oxidation of Magnetite to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$."
Nature, 217,1118-1121(1968)

- 56) P.Tarte, "Infrared Study of the Dicalcium Ferrite $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ and the Solid Solutions $2\text{CaO}\cdot(\text{Al}\cdot\text{Fe})_2\text{O}_3$." Rev. Chim. Minerale, 1,425-438(1964); Chem. Abst., 62,7487g(1965)
- 57) Z.Friedman, H.Shaked and S.Shtrikman, "Neutron Diffraction Study of Dicalcium Ferrite." Phys. Letters, 25A,9-10(1967)
- 58) T.Takeda, Y.Yamaguchi, S.Tomiyoshi, M.Fukase, M.Sugimoto and H.Watanabe, "Magnetic Structure of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$." J. Phys. Soc. Japan, 24,446-452(1968)

c) 8章の参考文献

- 1) C.D.Wirkus, M.F.Berard and D.W.Wilder, "Oxygen Self-Diffusion in Y_2O_3 and Er_2O_3 ."
J. Am. Ceram. Soc., 50,113(1967)
- 2) M.F.Berard, C.D.Wirkus and D.R.Wilder, "Diffusion of Oxygen in Selected Monocrystalline Rare Earth Oxides."
J. Am. Ceram. Soc., 51,643-647(1968)
- 3) J.E.Castle and P.L.Surman, "The Self-Diffusion of Oxygen in Magnetite. The Effect of Anion Vacancy Concentration and Cation Distribution."
J. Phys. Chem., 73,632-634(1969)
- 4) W.L.George and R.E.Grace, "Diffusion of Point Defects in Calcium Titanate."
J. Phys. Chem. Solids, 30,889-892(1969)
- 5) W.Jost, "Diffusion," Academic Press Inc. New York, N.Y., 1960
- 6) I.Oishi and W.D.Kingery, "Oxygen Self-Diffusion in Al_2O_3 ."
J.Chem. Phys., 33,480-486(1960)
- 7) W.D.Kingery, D.C.Hill and R.P.Nelson, "Oxygen Mobility in Polycrystalline $NiCr_2O_4$ and $\alpha-Fe_2O_3$."
J. Am. Ceram. Soc., 43,473-476(1960)
- 8) A.E.Paladino, "Oxidation Kinetics of Single-Crystal $SrTiO_3$."
J. Am. Ceram. Soc., 48,476-478(1965)
- 9) L.C.Walters and R.E.Grace, "Diffusion of Point Defects in Strontium Titanate."
J. Phys. Chem. Solids, 28,245-248(1967)

- 10) A.E.Paladino, L.G.Rubin and J.S.Waugh, "Oxygen Ion Diffusion in Single Crystal SrTiO_3 ." J. Phys. Chem. Solids, 26,391-397(1965)
- 11) J.E.Castle and P.L.Surman, "The Self-Diffusion in Magnetite. Techniques for Sampling and Isotopic Analysis of Quantities of Water." J. Phys. Chem., 71,4255-4259(1967)

d) 9章の参考文献

- 1) R.L.White, "Review of Recent Work on the Magnetic and Spectroscopic Properties on the Rare-Earth Orthoferrites."
J. Appl. Phys., 40,1061-1069(1969)
- 2) 渡辺 武田 「ペロフスカイト型化合物の磁性」
日本物理学会誌, 25, 645-656 (1970)
- 3) Z.Friedman, H.Shaked and S.Shtrikman, "Neutron Diffraction Study of Dicalcium Ferrite."
Phys. Letters, 25A,9-10(1967)
- 4) M.Fukase, M.Sugimoto and H.Watanabe, "Magnetic Structure of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$."
J. Phys. Soc. Japan, 24,446-452(1968)
- 5) E.O.Wollan and W.C.Koehler, "Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$."
Phys. Rev., 100,545-563(1955)
- 6) I.Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids, 4,241(1958)
- 7) T.Moriya, "New Mechanism of Anisotropic Superexchange Interaction."
Phys. Rev. Letters, 4,228-230(1960)
- 8) R.C.Scherwood, J.P.Remeika and H.J.Williams,
"Domain Behavior in Some Transparent Magnetic Oxide."
J. Appl. Phys., 32,217-225(1959)
- 9) D.Treves, "Magnetic Studies of Some Orthoferrites."
Phys. Rev., 125,1843-1853(1962)
- 10) D.Treves, "Studies on Orthoferrites at the Weizman Institute of Science."
J. Appl. Phys., 36,1033-1039(1965)