

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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	やま 山	むら 村	ひろし 博
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	2218	号
学位授与の日付	昭和46年3月25日		
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	ペロブスカイト型フェライトにおける酸素欠陥		
論文審査委員	(主査) 教授	桐山 良一	
	(副査) 教授	池田 重良	教授 小泉 光恵

論 文 内 容 の 要 旨

固体反応での反応速度および反応生成物は格子欠陥の存在により大きな影響をうけることは古くから知られているが、その本質については不明の点が多い。そこで著者はペロブスカイト型フェライトにおける酸素欠陥について結晶化学の立場より研究をすすめ、併せて固体反応への影響ならびに磁気的効果を調べることにより酸素欠陥の本質の究明を試みた。

空气中焼成試料 $Sr_{1-x}M_xFeO_{3-\delta}$ ($M=La, Y$ など)系は $0 \leq x \leq 0.30$ で立方ペロブスカイト相を保つが、この相に関して格子定数、化学分析、密度の測定を行った。その結果Mの固溶量の増加に伴い Fe^{4+} の変化、次いで酸素欠陥の減少が起ることが解った。この事実より、ある程度の酸素欠陥の存在が立方ペロブスカイト相を安定にする効果を持つと判断された。また同試料を真空焼成し、 Fe^{4+} を、全て Fe^{3+} に還元した固溶系についてX線的研究を試みたところ、Mが固溶し、酸素欠陥量が減少するにつれて端成分 $SrFeO_{2.5}$ のブラウンミラーライト構造が次第にくずれ、立方ペロブスカイト相が出現することを認めた。しかし酸素欠陥がある程度以上少なくなると立方相は保たれず、斜方相に歪む。他方、空气中焼成によってもブラウンミラーライト相が安定相となる $CaFeO_{2.5}$ についての固溶系、 $Ca_{1-x}Y_xFeO_{3-\delta}$ 系およびFe位置をTiで置換した $CaFe_xO_{3-\delta}$ 系では立方相は得られず、Y固溶系の $x=0.25$ の組成でブラウンミラーライト構造とペロブスカイト構造の中間的な構造と考えられる新相(ブラウンミラーライトII相)の出現をみた。この相を斜方格子として指数づけると、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。これに対し、Ti固溶系の $x=0.30$ の組成でもさらに新しい別のペロブスカイト相が得られ、斜方格子として指数づけされ、 $a_0=5.443\text{\AA}$ 、 $b_0=5.532\text{\AA}$ 、 $c_0=7.474\text{\AA}$ となった。

ABO_3 のペロブ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。しかし欠陥の無秩序配列のためX線回折法では欠陥構造を明らかにし得ない。そこでFeの局所的配位関係を調べるた

め、 ^{57}Fe のメスバウワー効果および赤外吸収スペクトルによる研究を行った。その結果、欠陥ペロブスカイト中で、Feは6配位以外に5配位および4配位によって安定化された構造であると結論された。この事実はすでに単純酸化物中で確認されているが、複酸化物に対し、実験的に見出されたのは本研究において始めてである。さらに真空焼成試料を空气中で加熱酸化しその際の重量増加量を解析することにより、酸素の拡散の研究を試みた。この際、連続昇温による拡散定数の算出方法を提案した。この酸化反応で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ブスカイト相へと試料の構造が変わるにつれて、反応は次第に低温側に移ることが解った。さらに拡散定数の算出により求められた、酸素拡散のための活性化エネルギーはブラウンミラーライト相 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 中で、53kcal/moleと得られ、この構造がくずれるに従って急激に低下し、欠陥ペロブスカイト中で6~10kcal/moleになることが解った。ことような不規則配列の酸素欠陥の存在は磁氣的性質においても特異な挙動を示し、extrinsicな寄生強磁性を発生させる原因となることが観察された。

論文の審査結果の要旨

山村博君の「ペロブスカイト型フェライトにおける酸素欠陥」と題する論文は酸素欠陥を伴った混合原子価フェライトにおける格子欠陥の本質、欠陥格子の安定性、固溶系形成に伴う欠陥の制御など金属複酸化物における不定比化合物の特質を究明したものである。

化学における基本法則の一つである定比例の法則に従わないいわゆる不定比化合物が物性に及ぼす組成と構造の影響については近年きわめて多くの研究成果が発表されている。その中でも、格子欠陥に規則性のある不定比化合物は回折結晶学の研究対象となりはっきりして来ている。しかし不規則な分布の格子欠陥の構造、配位を知るには回折結晶学的手段は無力である。山村君は酸素欠陥を含むストロンチウムフェライトを主な対象として種々の方法により欠陥の本質を明らかにすることを努力した。

$\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (δ は小数で不定比を表わす)の δ を制御するために3価のY、La、In、BiをSrに置換した固溶体を焼成して試料とした。これを大気中ならびに減圧下で処理して種々の酸素欠陥量のを調製した。他方、混合原子価である3価と4価の鉄の割合を化学分析により確かめるとともに、精密な密度測定、格子定数測定を行って酸素欠陥量の定量を行うことに成功した。

格子欠陥の本質を知るためにメスバウワー効果を利用し、そのスペクトルの帰属を経験則に従って行って3価の鉄が欠陥の周囲で比較的対称のよい5配位であることを推論し、赤外スペクトルとの対応をも見出した。

さらに、カルシウムあるいはチタン固溶系についても研究してこれらの結果を総合して酸素欠陥を含む系の結晶化学を論じた。これについて、酸素欠陥を含む結晶の焼結反応性を欠陥の立場から定量的に解析し、構造と反応性との関係を明らかにする端緒をつくった。

以上、山村君の論文は混合原子価、酸素欠陥を含む物質をストロンチウムフェライトを例にとり、これまで化学の分野ではほとんど手をつけられていなかった領域に開拓の一步をふみこんだ研究の成果といえる。よって本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。