



Title	プロブスカイト型構造のA1+B5+O3型式複酸化物の結晶 化学的研究 (NaNbO ₃ , NaTaO ₃ を中心とした固溶体系)
Author(s)	岩崎, 裕
Citation	大阪大学, 1963, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28684
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【29】

氏名・(本籍)	岩 崎 裕
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 447 号
学位授与の日付	昭 和 38 年 9 月 20 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	プロブスカイト型構造の $A^{1+}B^{5+}O_3$ 型式複酸化物の 結晶化学的研究 ($NaNbO_3$, $NaTaO_3$ を中心とした固溶体系)
(主 査)	(副 査)
論文審査委員	教 授 桐山 良一 教 授 広田 鋼藏 教 授 関 集三

論 文 内 容 の 要 旨

Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} は結晶化学的には良く似た性質を有し、多くの type の化合物において同形の結晶を作る。特に Nb^{5+} , Ta^{5+} の類似ははなはだしい。 Nb^{5+} , Ta^{5+} は適當なイオン半径をもつアルカリイオンと化合して perovskite 構造をもつ、 ABO_3 型の化合物を作り、強誘電性又は反強誘電性を示す。しかしその誘電的な転移を、 Nb^{5+} , Ta^{5+} 化合物について比較する場合、両者の間には大きな差がみられる。例えば、

$KNbO_3$ (orthorhombic, ferroelectric at room temp.) $T_c=410^\circ C$

$LTaO_3$ (Cubic, yaraelectric at room temp) $T_c=13^\circ K$

従って完全な同形とはいひ難い。

アルカリイオンを置換することによっても誘電的な転移点は変化する。これらの転移点の移動の原因としては、イオンの大きさ、結晶格子の安定性、化学結合の性質、イオンの質量、electronic configuration 等種々の影響が考えられるが、未だ現象蓄積の段階を出ていない。

ここでは $A^{1+}B^{5+}O_3$ のイオン置換の影響を磁器試料および単結晶を用いて、誘電測定、X線、示差熱分析、光学的観察によってしらべた。

(i) $Na_2CO_3-Nb_2O_5$ の反応

この系は良好な磁器試料を得る目的でしらべた。350°C の低温度より反応は始り、反応は固相反応として理解される。活性化エネルギーは約 45 kcal/mole である。

(ii) $Na(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$ 固溶体系

x の増加と共に誘電的な転移点は徐々に低温側に移行し、 $0.55 > x > 0.54$ に転移の不連続な領域が存在する。

$x < 0.54$ では室温で反強誘電性

$x > 0.55$ では低温で強誘電性を示す。

今迄 NaTaO_3 は $T_c = 475^\circ\text{C}$ の強誘電体と考えられていたが、 475°C は paraelectric phase における一つの転移にすぎず liq·He 温度以上では強誘電性は示さないことが明かになった。この混晶系の Curie point を組成変化よりみると、みかけ上 NaTaO_3 はマイナス温度に Curie point をもつ、潜在的強誘電体と考えられる。

$\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ を含む強誘電体又は反強誘電体では、例外なく Ta^{5+} を含む化合物は相当する Nb^{5+} を含む化合物よりも誘電的な転移点は低く現れる。これは特に誘電性に関する化学結合 B-O の bond nature の差に起因するものと考えられる。 $\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ の化合物で isomorphous でないものは MgNb_2O_6 (columbite structure) と $\text{Mg Ta}_2\text{O}_6$ (trirutile structure) である。後者は前者に比してイオン性の高い結晶構造であり、 $\text{Nb}-\text{O}$ よりも $\text{Ta}-\text{O}$ の方がわずかイオン性の高い結合をしていると考えれば誘電性の差も一応説明される。

(iii) $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{KTaO}_3$ 固溶体系

わずか10%の KTaO_3 の固溶によって強誘電相が現れる。

$$\text{tolerance factor } t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} (R_B + R_O)} \quad R : \text{イオン半径}$$

において大きい K^+ を導入することによって t は 1 に近づき perovskite 格子としては安定化し、 NaNbO_3 の大きな歪は緩和されて強誘電性を示す様になると考えられる。

$x \geq 0.1$ では強誘電相が現われ、Curie point は直線的に低温側に移行する。この範囲では、ortho (ferro)-tetra (ferro)-cubic (para) と典型的な perovskite ferroelectrics の転移を示す様になる。示差熱分析の結果によると x の増加と共に自発分極は小さくなる。この系からみて、 KTaO_3 の強誘電相 orthorhombic ferro である。

$0.02 < x < 0.1$ では強誘電相並びに反強誘電相の 2 つの相が共に存在する heterogeneous region であることが、誘電測定、示差熱分析 piezo 測定の結果認められた。この heterogeneous 相は $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$ 系においても Cross によって光学的観察の結果みつけられており、 $(\text{Na}, \text{K})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$ の四成分系で phase diagram で反強誘電相と強誘電相の境界に存在し、前述の系において、転移が不連続に変る領域につながるものと考えられる。

(iv) $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{NaSbO}_3, -x\text{KSbO}_3$ および $-\text{NaBiO}_3$ 系

これらの置換はすべて NaNbO_3 の転移点を下げる方向に働く。 Sb^{5+} は Nb^{5+} を約15%， Bi^{5+} は高々 5%しか置換しないが、転移点に及ぼす影響は Bi^{5+} の方が大きい。

Sb^{5+} による転移点の移動は格子の安定性の減少と考えなくてはならない。これは NaSbO_3 および KSbO_3 が一つの結晶形として ilmenite 構造をとることから説明される。即ち $\text{Sb}-\text{O}$ の結合においては Sb^{5+} は有効にそのイオン半径を増大していると考えられ、その結果強誘電相は現われず、転移点が下がる方向に影響すると考えられる。

論文の審査結果の要旨

ペロブスカイト型構造の $A^{1+}B^{5+}\text{O}_3$ 型式複酸化物の結晶化学的研究 ($\text{Na Nb O}_3, \text{Na Ta O}_3$)を中心と

した固溶体系)と題する論文は圧電気材料、強誘電体材料の構造と物性の関係を結晶化学の立場からまとめるための研究の一環であり、とくにこれまで組織的な研究に欠けていた表題の組成の系について精しい実験を行い、いくつかの新しい事実を見出した結果をまとめたものである。

報告は3部にわけられ、最初に $\text{Na}_x\text{Nb}_y\text{O}_3$ に固溶する元素を置換した多くの試料の焼成条件これの生成過程の追跡の結果を記述し、ついで、これらの多種試料の電気的性質、示差熱分析、X線回折計による相の同定、偏光顕微鏡による分域構造あるいは双晶構造の観察を行なった結果を詳細に記されている。最後に、これらの結果をまとめて結晶化学として代表的な複酸化物の構造型の一つであるペロブスカイト型構造をとり得る限界が従来用いられたイオン半径値で充分に議論解釈され得ない点を指摘している。

本研究の独創的な点は純度の高い原料試薬を用いて、これまで果されていなかった、 $\text{Nb}-\text{Ta}$, $\text{Na}-\text{K}$ の複酸化物の状態図を作成したこと、その各相における誘電特性をも合せて明らかにし、とくに、 $\text{Na}_x(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ 系で、 $x=0.54$ 付近の誘電異常の不連続が強誘電相と反強誘電相の共融混合物による点を明らかにした処にある。

結晶化学、強誘電体物質に関する参考論文計5篇ともあわせて、本論文は理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認められる。