



Title	ペロブスカイト型複酸化物Pb _{(Zn1/3Nb2/3)03} の合成とその性質に関する研究
Author(s)	松尾, 嘉浩
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30018
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	まつ	松	お	尾	よし	嘉	ひろ	浩
学位の種類	理	学	博	士				
学位記番号	第	1	8	2	3	号		
学位授与の日付	昭	和	44	年	9	月	30	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								ペロブスカイト型複酸化物 $Pb(Zn\frac{1}{3}Nb\frac{2}{3})O_3$ の合成と その性質に関する研究
論文審査委員								
	(主査)							
	教	授	桐	山	良	一		
	(副査)							
	教	授	関	集	三	教	授	小泉 光恵

論文内容の要旨

1. 序論

最近に至って合成されてきた数多くのペロブスカイト型複酸化物 $A(B' B'')O_3$ を整理すると、それらは $A(B'\frac{1}{2}B''\frac{1}{2})O_3$ 型または $A(B'\frac{1}{3}B''\frac{2}{3})O_3$ 型のいずれかに属する。このように原子価の異なる2種類の陽イオンが同じ格子位置を占める場合には、それらのイオン間の秩序一無秩序配列の問題が提起される。

本研究の目的はペロブスカイト型複酸化物の一つである $Pb(Zn\frac{1}{3}Nb\frac{2}{3})O_3$ の合成とその性質を明らかにし、これと類似のペロブスカイト型複酸化物についても、B位置イオンの秩序配列の安定性を議論することにある。通常、多くの複酸化物は固相反応により合成することができ、単結晶として得ることの方がむしろ困難である場合が多い。しかし、 $Pb(Zn\frac{1}{3}Nb\frac{2}{3})O_3$ の場合には PbO 融剤法による単結晶としての合成についての報告はあるが、固相反応による合成についての報告はまだみられない。筆者はまずこの点に興味を持ち、これを結晶化学の立場から解明した。

2. 常圧下の固相反応

$PbO-ZnO-Nb_2O_5$ の3成分系状態図はまだ確立されていない。 $3PbO+ZnO+Nb_2O_5$ の混合粉末について常圧下の固相反応を行ない、立方晶パイロクロア型結晶は生成するが、目的とするペロブスカイト型 $Pb(Zn\frac{1}{3}Nb\frac{2}{3})O_3$ の生成は全くみられないことを確認した。この反応において生成するパイロクロア型結晶にはかなりのZnが固溶しており、しかもその固溶位置が $Pb_2Nb_2O_7$ のPb位置であることが、その単結晶についての化学分析および比重測定から分った。

一方、これと類似のペロブスカイト型 $A^{2+}(B^{+2}\frac{1}{3}Nb^{5+}\frac{2}{3})O_3$ の多くが通常の固相反応に

よって合成できることがわかっている。そのAイオンおよびBイオンがそれぞれPbイオンおよびZnイオンの場合にのみ合成できない。その理由はペロブスカイト化合物は酸素酸塩ではなくむしろ複酸化物であり、Pb—O結合およびZn—O結合はいずれも複酸化物の形式においては強い共有結合性を示し、4配位という低い配位数をとることにある。したがってPbおよびZnを同時に含むペロブスカイト化合物を合成するためにはそれらの共有結合性を弱め、配位数を高める必要があり、そのための有力な手段の一つは高圧力の利用であり、他に溶融状態からの急冷法が考えられる。

3. 高圧固相反応によるペロブスカイト型複酸化物の合成

ピストンシリンダー型高圧容器を用いた、圧力25kbar、温度800～1000°Cの条件での高圧固相反応によりペロブスカイト型Pb_{(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃}の合成に成功した。この複酸化物が高圧安定形であることを実験的に確認した。

$Pb_2Nb_2O_7 + PbO + ZnO \xrightarrow{25\text{ kbar}/900^\circ\text{C}} 3Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ の反応において、高圧効果により結晶中の陽イオンの配位数の増加および陽イオン—陰イオン間距離の増加がみられ、共有結合性が弱られていることを指摘した。なおPbとZnとを同時に含む複酸化物Pb_{(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃}、Pb_{(Zn_{1/2}W_{1/2})O₃}およびPb_{(Zn_{1/2}Mo_{1/2})O₃}なども25kbar以上の高圧力を利用すれば合成できる可能性のあることを指摘した。

4. 溶融液からのPb_{(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃}の晶出

3PbO・ZnO・Nb₂O₅なる組成の混合物を1350°Cの溶液状態から水中に急冷するとペロブスカイト型Pb_{(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃}が合成できることを明らかにした。またPbO融剤との共存下ではPb_{(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃}結晶は徐冷を行なっても分解しないことを確認し、この方法を利用して単結晶の育成を行なった。このように徐冷中に単結晶が分解しないのは、結晶内部に発生する高圧効果および結晶表面を覆っているPbO融液の効果によるものと考えられる。

5. Pb_{(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃}単結晶の性質

単結晶について、化学分析、比重測定、粉末X線解析を行ない、それがペロブスカイト型化合物Pb_{(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃}であることを確認した。常温では菱面体晶に歪んでおり、その格子定数はa=4.063±0.113Å, $\alpha=89^\circ55' \pm 5'$ である。強誘電体ヒステレスループを観測し、[001]方向での自発分極の温度変化を測定すると誘電率が最大になる温度、140～160°C以上の温度においてもなお自発分極の残存が認められた。この強誘電体相（菱面体晶）から常誘電体相（立方晶）へのゆつくりとした転移は示差熱解析において80～150°Cにわたる巾広い吸熱によっても確認された。この転移は熱膨脹においてヒステレスが観測されないこと、光学的異方性がゆつくりと一様に変化し、いかなる分域構造の発生も認められないことから高次の結晶転移であると推定した。なお単発結晶試料と高圧合成試料とにおいて誘電率の最大になる温度に差がみられるのは化学組成、特にZn/Nb比にわずかな差があるからと考えられる。

6. ペロブスカイト型複酸化物の秩序—無秩序配列

Pb_{(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃}を始め、Pb²⁺(B²⁺_{1/3}B⁵⁺_{2/3})O₃ (B²⁺=Mg, Co, Ni; B⁵⁺=Nb, Ta)において、2種類のBイオンは無秩序配列をしている。一方、Ba²⁺(B²⁺_{1/3}Ta⁵⁺_{2/3})O₃ (B²⁺=Mg,

Zn, Cd, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Co, Ni), $\text{Ba}^{2+}(\text{B}^{2+}\text{Nb}^{5+})\text{O}_3$ ($\text{B}^{2+}=\text{Mg, Ba}$), $\text{Sr}^{2+}(\text{B}^{2+}\text{Nb}^{5+}\text{Ta}^{5+})\text{O}_3$ ($\text{B}^{2+}=\text{Mg, Zn, Ca, Co, Ni}$) では 1 : 2 秩序配列をとっている。また $\text{Ba}^{2+}(\text{B}^{2+}\text{Nb}^{5+})\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}(\text{Fe}^{3+}\text{B}^{5+})\text{O}_3$ および $\text{A}^{2+}(\text{Mn}^{3+}\text{B}^{5+})\text{O}_3$ は無秩序配列をしているが, $\text{A}^{2+}(\text{B}^{2+}\text{Re}^{6+})\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}(\text{B}^{2+}\text{W}^{6+})\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}(\text{B}^{2+}\text{Mo}^{6+})\text{O}_3$, $\text{Sr}^{2+}(\text{B}^{2+}\text{Sb}^{5+})\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}(\text{Mg}^{2+}\text{Te}^{6+})\text{O}_3$, $\text{La}^{3+}(\text{B}^{2+}\text{Ir}^{4+})\text{O}_3$ などの多くは 1 : 1 秩序配列をとっている。このような化合物の種類による秩序配列の安定性の差を格子の静電的エネルギーに基づいて議論した。1 : 2 秩序配列の Madelung 定数を Ewald の方法で求めた結果, 格子定数 a を持つ立方晶の $\text{A}^{2+}(\text{B}^{2+}\text{Nb}^{5+})\text{O}_3$ 1 分子当りの B^{2+} と B^{5+} の 1 : 2 秩序配列による静電エネルギーの利得は次式で与えられる。

$$U_E = -4.43806 \times \frac{e^2}{a} \times \frac{1}{3}$$

秩序配列による静電エネルギー利得の大きさを各化合物について比較すると $\text{A}^{2+}(\text{B}^{1+}\text{Nb}^{5+})\text{O}_3 > \text{A}^{2+}(\text{B}^{2+}\text{Nb}^{5+})\text{O}_3 > \text{A}^{2+}(\text{B}^{2+}\text{Nb}^{5+}\text{Ta}^{5+})\text{O}_3 > \text{A}^{2+}(\text{B}^{2+}\text{Nb}^{5+}\text{Re}^{6+})\text{O}_3$ の順に減少する。すなわち秩序配列の安定性はこの順序に減少する。ここで B—O 結合の共有結合の共有結合性が強く, B イオの有効電荷が $1/n$ 倍に減少している場合には静電エネルギーの利得は $1/n^2$ に減少し, それだけ秩序配列をとろうとする傾向が減少する。このような例の一つが $\text{Pb}(\text{Zn}\text{Nb})\text{O}_3$ である。

論文の審査結果の要旨

松尾嘉浩君の「ペロブスカイト型複酸化物 $\text{Pb}(\text{Zn}\text{Nb})\text{O}_3$ の合成とその性質に関する研究」と題する論文は強誘電体の実用に対する基礎の問題を結晶化学の立場で深く掘り下げた成果をまとめたものである。

チタン酸バリウム BaTiO_3 の強誘電体の発見以来, いわゆるペロブスカイト型複酸化物の研究はきわめて多く, 誘電体のみならず磁性体にまで研究の分野が及んでいる, 研究が進むとともに 2 種の金属の酸化物ばかりでなく, 3 種, それ以上の成分のものも合成され, それぞれ, 特異の性質のあるものも数多く見出されている。

本研究の対象とした $\text{Pb}(\text{Zn}\text{Nb})\text{O}_3$ の系列のものの Zn の代りに 2 価の金属イオンのはいるもの多くが常圧焼成によってペロブスカイト型になることが知られており, また $\text{Pb}(\text{Zn}\text{Nb})\text{O}_3$ 自身は常圧焼成でペロブスカイト型のものが得られていない。

松尾君はペロブスカイト型の $\text{Pb}(\text{Zn}\text{Nb})\text{O}_3$ の合成を 1350°C の溶融状態から急冷することにより得られることを見出し, さらに PbO フラックス中から単結晶を得ることにも成功した。

常圧焼成によるとペロブスカイト型のものが得られずパイロクロア型のものになる。しかし, 融液より得られるものはペロブスカイト型である。この点の矛盾を明らかにするために高圧焼成の実験を行った。25 kbar, $800\sim1000^\circ\text{C}$ の条件では明らかにペロブスカイト型のものを合成す

ることができた。

高圧相のペロブスカイト型の方が常圧相のパイロクロア型のものよりも密度が大きい。融液での生成の温度は焼成温度よりも高い。Pb と Zn の組合せの場合では他の 2 価の金属イオンの場合に比べて共有性がかなり著しいので高温でのイオン性の増加によってはじめてペロブスカイト型が得られ、急冷生成物は、単結晶内部に発生する高圧効果により相転移を起さずに室温に不安定相をもたらすことができると解釈した。

この他、多くの同形化合物を合成するとともに、格子エネルギーの計算を行い、あるいは熱解析の結果を参照して常圧相と高圧相の安定関係を比較した、こうして、共有結合の顕著な Pb と Zn を含むペロブスカイトの結晶化学に新しい事実を付け加えることができた。

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。