と考えた方が妥当であるように思われる。

5. 総 括

densification の問題について考えるために、モデルとしてプラスチックボール充填体を用いて、そのホットプレスおよびクリープのさいに現われるいろいろなことについてしらべた。ホットプレスの実験を焼結体のクリープ試験と合わせて行なうことによって、ホットプレスの際の densification の速度は各段階で異なるが、いずれの場合も粒子自身の変形によって進行すると考えてよさそうである。ただ、焼結の後期になると気孔の系外への逸出の経路が狭められ、焼結の速度が遅くなることが観察される。

この研究は第4回および第5回の2回の窯業基礎討論会にわたって発表した。

文 献

- 1) P. Murray, D.T. Livey and J. Williams, "Hot-Pressing of Ceramics", p.p. 147 in *Ceramic Fabrication Processes*(W.D. Kingery, editor), Technology Press of Massachusetts Institute of Technology and John Wiley & Sons Inc. New York (1958).
- 2) J.K. Mackenzie and R. Schuttletworth, *Proc. Phys. Soc.* **62** [360 B], 833 (1949).
- 3) G.E. Mangsen, W.A. Lambertson and B. Best, *J. Am. Ceram. Soc.* **43**, 55 (1960).
- 4) T. Vasilos, *J. Am. Ceram. Soc.* **43**, 517 (1960).

- 5) R.E. Taeger and L. Egerton, *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 209 (1962).
- 6) E.J. Felton, *J. Am. Ceram. Soc.* **44**, 381 (1961).
- 7) W.D. Kingery, J.M. Woulbroun and F.R. Charvat, *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 391 (1963).
- 8) T. Vasilos and R.M. Spriggs, *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 491 (1963).
- 9) R.L. Coble and J.S. Ellis, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 438 (1963).
- 10) R.C. Rossini and R.M. Fulruth, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 558 (1965).
- 11) R. Buchdahl, L.E. Nielsen and E.H. Merz, *J. Polymer. Sci.* **6**, 403 (1951).
- 12) R.L. Coble, *J. Appl. Phys.* **32**, 793 (1961).
- 13) L.E. Nielsen, R. Buchdahl and R. Leveault, *J. Appl. Phys.* **21**, 607 (1950).
- 14) L.E. Nielsen 著, 小野木重治訳 "高分子の力学的性質"
- 15) R.L. Coble and W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* **39**, 377 (1956).
- 16) D. McLean, *J. Inst. Metals.* **81**, 1445 (1952-53).
- 17) W.A. Rachinger, *J. Inst. Metals.* **81**, 1412(1952-53).
- 18) J.D. McClelland and E.H. Zehms, *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 77 (1963).
- 19) T.S. Ke, *Phys. Rev.* **71** 533 (1947).
- 20) R.M. Spriggs and T. Vasilos, *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 47 (1964).
- 21) S.D. Brown, R.B. Biddulph and P.D. Wilcox, *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 320 (1964).
- 22) P. Nutting, *Proc. Am. Soc. Testing Materials.* **21**, 1162 (1921)

(4/21/1967 受付)

BaTiO₃-BaNi_{1/3}Ta_{2/3}O₃ 系および BaTiO₃-BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ 系 における固溶体の生成とその誘電的性質

中 村 哲 朗・佐 多 敏 之・野 村 昭 一 郎*

(東京工業大学工業材料研究所, *東京工業大学電子物理工学科)

37. Formation of Solid Solutions in BaTiO₃-BaNi_{1/3}Ta_{2/3}O₃ and BaTiO₃-BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ Systems and Their Dielectric Properties

By

Tetsurô NAKAMURA, Toshiyuki SATA and Shoichiro NOMURA

(Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Specimens were prepared from BaCO₃, TiO₂, MgO, NiO and Ta₂O₅ with high purity. They were finally fired at 1400°C for 10-20 hrs. in air and were left to cool in the furnace. By X-ray powder diffraction analysis for them all of specimens showed single phase patterns with perovskite structure. Their lattice constants calculated from (422) reflections explained that a normal solid solution series was formed within the whole composition range in the system BaTiO₃-BaNi_{1/3}Ta_{2/3}O₃, however, an abnormal one was obtained in the system BaTiO₃-BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃. On the X-ray powder diagrams the super lattice reflections of 1:2 cation order were seen in BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃, whereas they were not clear in BaNi_{1/3}Ta_{2/3}O₃.

It is assumed that in solid solutions with BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ contents greater than 50 mole

%, one Mg^{2+} layer and two Ta^{5+} layers through the octahedrally coordinated positions are alternately stacked along a $[111]$ direction in the perovskite cell and the layers are partially occupied by Ti^{4+} ions without breaking the layer structure. In solid solutions with $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ contents smaller than 50 mole%, as well as in the system $\text{BaTiO}_3\text{-BaNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$, the arrangements of the cations in the octahedrally coordinated positions are regarded to be at random. Thus the system $\text{BaTiO}_3\text{-BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ may be considered as a rare case in which a solid solution series could be formed in a relatively wide composition range between a simple perovskite-type compound ABO_3 and a complex one $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ having an ordered arrangement of the composite cations.

The observed dielectric properties showed no essential difference between both systems. The peaks of the dielectric constants of the solid solutions did not shift appreciably from 120°C , but their heights were rapidly decreased with increasing contents of $\text{BaB}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ($\text{B}=\text{Ni}, \text{Mg}$). Above the peak-temperatures the dielectric constants obeyed the Curie-Weiss law. Those dielectric properties are not regarded to be intrinsic to those solid solutions but can be attributable to the precipitated BaTiO_3 from the solid solutions in the preparation process. An exponential dependence of the dielectric constants on the content of $\text{BaB}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ($\text{B}=\text{Ni}, \text{Mg}$) may be explained in an analogous way to the dependence of magnetic permeability on the content of ferromagnetic inclusions dispersed in a non-magnetic cementing material.

[Received May 4, 1967]

1. 緒 言

我々は以前 $\text{BaFe}_{1/2}^{3+}\text{Ta}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$ と BaTiO_3 との間に完全固溶系が生成することを報じた¹⁾。一般に $\text{AB}_{1/2}^{3+}\text{B}'_{1/2}^{5+}\text{O}_3$ の組成をもつペロブスカイト型複合酸化物で B^{3+} と B'^{5+} とが酸素の八面体の中心位置に無秩序配列をするものでは、ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 との間に完全固溶系を生成することが期待される。しかしペロブスカイト型複合酸化物 $\text{AB}_{1/2}^{2+}\text{B}'_{1/2}^{6+}\text{O}_3$ では陽イオン B^{2+} と B'^{6+} とが秩序配列をするので^{2), 3)}ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 との間に固溶系が形成されにくいと考えられる。

さて $\text{AB}_{1/3}^{2+}\text{B}'_{2/3}^{5+}\text{O}_3$ の組成をもつペロブスカイト型複合酸化物においては二種の B イオンの原子価の差が $(3+, 5+)$ と $(2+, 6+)$ の場合の中間にあり、また B^{2+} と B'^{5+} との間の 1:2 の秩序配列は 1:1 の秩序配列に比べて陽イオンの空間的な配置および局所的な電荷分布の釣合がやや複雑であるため、この場合の秩序配列は比較的起りにくいと考えられている⁴⁾。以上の事情は、 $\text{AB}_{1/3}^{2+}\text{B}'_{2/3}^{5+}\text{O}_3$ と ABO_3 との間に何らかの固溶体が形

成される可能性を暗示している。本報では強誘電体である BaTiO_3 と $\text{BaNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ または $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ との間にどのような固溶体が形成されるのか、またこれら複合酸化物の添加によって BaTiO_3 の誘電的性質がどのように変化して行くのかを検討することが主眼である。なお参考までに、図-1 にはペロブスカイト胞 ABO_3 と共に酸素の八面体の中心位置における陽イオンの 1:2 の秩序配列を模式図的に示してある。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

市販の特級試薬を原料とし、 BaCO_3 、 TiO_2 、 MgO 、 NiO および Ta_2O_5 の種々の酸化物を瑪瑙乳鉢で湿式混合し、シリコニット炉を用いて空気中アルミナ坩堝で 1360°C 、 1380°C の各温度で2回の煅焼成、粉碎混合、プレス成形を繰り返した後、最終的に空気中 1400°C で 10~20 時間焼結し、炉中で徐冷した。高温における BaO の蒸発を考慮して BaCO_3 は重量で 1% ほど多く配合した。

2.2 測定

焼結した試料の同定は X 線回折計（東芝製）を用いて $\text{CuK}\alpha$ 線で行ない、室温における格子定数の決定には主として (422) 反射線を用いた。誘電率は試料に銀ペーストを電極として付け、 $0.3 \times 0.8 \times 0.8 (\text{cm}^3)$ 程度の平行板コンデンサーをつくり、その容量を周波数 100 kHz/sec の C メーター（横河製、CM 101）で測定して算出した。

3. 実験結果

3.1 粉末 X 線回折

粉末の X 線回折図形は、作製した試料のすべてがペ

Fig. 1.

- Unit cell of a simple perovskite ABO_3 .
- Cationic arrangement with 1:2 order in the octahedrally coordinated positions (only the B-cations are indicated).

Fig. 2. X-ray powder diagrams for $\text{BaNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ and $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$. (The latter needed a triple cell edge to account for the super reflections.)

ロブスカイト構造をもった単一相であることを示した。図-2 は複合酸化物 $\text{BaNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ および $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ の粉末 X 線回折図形である。 $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ の場合には Mg^{2+} と Ta^{5+} との間の 1:2 の秩序配列に特有な超格子反射が見られるが、 $\text{BaNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ の場合にはこれが明瞭でない。 $\text{BaNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ は立方晶であり、ペロブスカイト単位胞の格子定数として $a_0 = 4.074 \text{ \AA}$ が得られた。 Galasso らは⁵⁾ $\text{BaNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ を六方晶として解析し、 $a = 5.758 \text{ \AA}$, $c = 7.052 \text{ \AA}$ を得ているが、この値は $a/c = \sqrt{2/3}$ の関係を満たすから $a_0 = 4.071 \text{ \AA}$ のペロブスカイト型立方晶であることがわかる。 また彼らは $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ を $a = 5.782 \text{ \AA}$, $c = 7.067 \text{ \AA}$ の六方晶と報告しているが⁵⁾、これはペロブスカイト型立方晶において $[111]$ 方向へ 0.2% の収縮に相当する。 本実験では $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ も実際上は立方晶としてよく、ペロブスカイト単位胞の一边 $a_0 = 4.087 \text{ \AA}$ を 3 倍した格子定数によって反射線の指数を付けることができた。

図-3 には室温における $\text{BaTiO}_3\text{-BaNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ 系お

Fig. 3. Lattice constants versus compositions for the systems $\text{BaTiO}_3\text{-BaNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (solid circles) and $\text{BaTiO}_3\text{-BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (open circles).

よび $\text{BaTiO}_3\text{-BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ 系の格子定数が示されている。 $\text{BaNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ または $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ のモル配合率が 20% 以上の試料は立方晶であるが、15% 以下の試料は立方より対称性が低い。これらの歪んだ立方晶では反射線の分離が悪く高角度での反射強度が弱いためにあまり明確でない。図-3 に示したモル配合率 10% の試料の格子定数は、これらの対称性が正方であるとして算出されたものである。 $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ のモル配合率 15% の試料については、空气中 180°C においてもこの歪みが解消せず、立方晶の反射図形は得られなかった。 $\text{BaTiO}_3\text{-BaNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ 系の格子定数は Vegard 則に従う典型的な固溶素の特徴を備えているが、 $\text{BaTiO}_3\text{-BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ 系の格子定数変化はやや異常である。 $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ のモル配合率がそれぞれ 50%, 75% および 100% の試料について、空气中 1400°C から急冷を行ないその格子定数を測定したがほとんど変化がなく、また $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ の超格子線の反射強度にも顕著な変化が認められなかった。

Fig. 4. Dielectric constant versus temperature for the system $\text{BaTiO}_3\text{-BaNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$. The contents of $\text{BaNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ in mole% are indicated in the figure.

Fig. 5. Dielectric constant versus temperature for the system $\text{BaTiO}_3\text{-BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$. The contents of $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ in mol% are indicated in the figure.

3.2 誘電的性質

図-4 および 図-5 にはそれぞれ $\text{BaTiO}_3\text{-BaNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ 系および $\text{BaTiO}_3\text{-BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ 系の誘電率の温

Fig. 6. Curie-Weiss constants versus compositions for the systems $\text{BaTiO}_3\text{-BaNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (solid circles) and $\text{BaTiO}_3\text{-BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (open circles).

Fig. 7. Dielectric constants at 22°C as a function of compositions for the systems $\text{BaTiO}_3\text{-BaNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (solid circles) and $\text{BaTiO}_3\text{-BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (open circles).

度変化を示してある。BaTiO₃ の 120°C における誘電率のピークは BaNi_{1/3}Ta_{2/3}O₃ または BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ の添加によってほとんどその位置を変えないが、ピークの高さは添加量と共に急速に減少しついには消える。これらの試料の誘電率はピーク温度以上 60°~120° の範囲で Curie-Weiss 則、

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0}$$

に従う。図-6 には Curie-Weiss 定数 C の組成による変化が示してある。また図-7 には BaTiO₃-BaNi_{1/3}Ta_{2/3}O₃ 系および BaTiO₃-BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ 系の 22°C での誘電率の値を示してある。これらの誘電率の値は、試料の気孔率を考慮してその割合だけ補正がなされている。この補正した誘電率から Curie-Weiss 定数を求めた。図-7 では BaTiO₃ の誘電率が BaNi_{1/3}Ta_{2/3}O₃ または BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ のモル配合率 50% 附近まで配合量に対して指数関数的に減少している。

4. 考 察

4.1 X 線回折

図-2 および図-3 に示された X 線回折の結果から複合酸化物 BaNi_{1/3}Ta_{2/3}O₃ においては、酸素の八面体の中心位置で Ni²⁺ と Ta⁵⁺ との間に 1:2 の秩序配列の形成される傾向が弱く、本実験条件ではこの秩序配列が不完全なのであろうと考えられる。それ故に八面体の中心位置へわずかの Ti⁴⁺ が介入しても八面体の中心位置での陽イオンの配列が無秩序となり、BaTiO₃ との全配合領域で正常な固溶体を生成したものと考えられる。

一方複合酸化物 BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ においては、図-1 に示したように酸素の八面体の中心位置を通じて Mg²⁺ と Ta⁵⁺ とがペロプスカイト胞の [111] 方向に沿って、1 枚の (111) Mg²⁺ 面と 2 枚の (111) Ta⁵⁺ 面との交互に積み重なった層状秩序配列をしていると考えられる。図-3 において BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ の格子定数が等モル配合点まで BaTiO₃ の添加量と共に直線的に減少し、その後屈曲しているのは、Mg²⁺ と Ta⁵⁺ との層状秩序配列をする傾向が適当な強さであるために、格子定数の直線領域では BaTiO₃ との間に固溶体を形成しながらも、なお Mg²⁺ と Ta⁵⁺ との層状秩序配列が不完全な状態で保存されているためと解釈される。仮に Mg²⁺ と Ta⁵⁺ との間の秩序配列をする傾向が十分に強ければ、Mg²⁺ 層または Ta⁵⁺ 層への Ti⁴⁺ の介入は許されず格子定数の変化が期待できない。すなわち固溶体は形成されずに二相が共存するであろう。また反対に Mg²⁺ と Ta⁵⁺ との間の秩序配列をする傾向が弱ければ、わずかな Ti⁴⁺ の介入によっても層状秩序配列は崩壊し、陽イオン Mg²⁺, Ti⁴⁺ および Ta⁵⁺ は酸素の作る八面体の中心位置に無秩序配列を行なうため、BaTiO₃-BaNi_{1/3}Ta_{2/3}O₃ 系と同様に正常な固溶系を生成するはずである。この BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ のモル配合率が 50~100% の領域では、陽イオンの層状秩序配列に基いて [111] 方向へ菱面体型の変形が期待されるが、本実験ではこの変形に対応すると考えられる回折線のわずかな分裂を定性的に認めたに過ぎない。BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ のモル配合率が 0~50% の領域では陽イオン Mg²⁺, Ti⁴⁺ および Ta⁵⁺ が酸素の八面体の中心位置に無秩序分布をしてい

ると考えられる。BaTiO₃-BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ 系は簡単なペロブスカイト型酸化物 ABO₃ と構成陽イオン間に秩序配列をもつ複合酸化物 A(B'B'')O₃ との間に全体として固溶体の形成された数少ない実例と考えられる。

4.2 誘電率

図-4, 5, 6, 7 に示された BaTiO₃-BaNi_{1/3}Ta_{2/3}O₃ 系および BaTiO₃-BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ 系の誘電的性質は、両者の間に本質的な差異がないものと考えてよい。これらの固溶系で観測される誘電的性質を、この系に固有な性質とみなす考え方も不可能ではないが、固溶系に含有されている微量の混成物質の性質である可能性の方が大きい。すなわち試料の焼成過程において反応系から孤立したか、または冷却過程において固溶体から析出した、X 線的には検出できないほど微量の BaTiO₃ が、その高誘電率のため試料の誘電性には主要な役割を演ずるものと考えられる。これは 120°C における誘電率のピークの位置が固溶体の組成に依らないこと (図-4, 5) をよく説明する。

また磁性をもたない媒質の中に種々の強磁性粉末を分散させた系の透磁率と強磁性粉末の含量との間に指数関数的な関係が報告されているが²⁾、図-7 における誘電率の指数関数的な減少はちょうどこの場合と同様、誘電率の小さな媒質 (固溶体) の中に強誘電体 (BaTiO₃) の微粒子を分散させた系として説明されよう。

5. 総 括

1) 粉末 X 線回折の結果から空气中 1400°C で焼結したペロブスカイト型複合酸化物 BaB_{1/3}Ta_{2/3}O₃ において、B=Ni²⁺ の場合は酸素の作る八面体の中心位置で Ni²⁺ と Ta⁵⁺ とが無秩序配列をすると考えられるが、B=Mg²⁺ の場合には Mg²⁺ と Ta⁵⁺ とが 1:2 の層状

規則配列を行なっている。

2) BaTiO₃-BaNi_{1/3}Ta_{2/3}O₃ 系では Vegard 則に従う正常な固溶系が形成されたが、BaTiO₃-BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ 系では等モル配合点に屈曲のある格子定数の連続的な変化が見られた。これは BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ のモル配合率が 50~100% の領域で、Mg²⁺ と Ta⁵⁺ の相互作用に基づく層状構造が保存されているためと考えられる。BaTiO₃-BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ 系は、簡単なペロブスカイト型酸化物 ABO₃ と二種の B イオンの間に規則配列をもつペロブスカイト型複合酸化物 A(B'B'')O₃ との間に固溶体の形成された、数少ない例と考えられる。

3) BaTiO₃-BaB_{1/3}Ta_{2/3}O₃ 系の誘電的性質は B=Ni²⁺ の場合と、B=Mg²⁺ の場合とでは本質的な違いがない。BaTiO₃ の 120°C での誘電率のピークは BaB_{1/3}Ta_{2/3}O₃ の添加によってその位置を変えないが、その高さは急速に減少し全体として平坦な温度変化を示すようになる。これらの系の誘電率はピーク温度以上で Curie-Weiss 則に従い、室温では BaB_{1/3}Ta_{2/3}O₃ のモル配合率と共に指数関数的に減少する。これらの誘電的性質はこの固溶体に固有な性質ではなく、完全固溶にあずからなかった微量の BaTiO₃ に起因すると考えられる。

文 献

- 1) T. Nakamura and S. Nomura, *Japan J. Appl. Phys.* **5**, 1191 (1966).
- 2) E.G. Steward and H.P. Rooksby, *Acta Cryst.* **4**, 503 (1951).
- 3) G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 993 (1965).
- 4) L. Katz and R. Ward, *Inorg. Chem.* **3**, 205 (1964).
- 5) F. Gallasso and J. Pyle, *Inorg. Chem.* **2**, 482 (1963).
- 6) A.K. Veinberg, *Soviet Physics-Doklady*, **11**, 593 (1967).

(5/4/1967 受付)