銅ハース水平移動式アーク溶融法によるペロブスカイト型 CeMO_3 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$) の合成, ミクロ組織及び結晶構造

矢戸統悦・鄭 玉桐・斉藤晃宏*・堀内弘之*・高橋利次・吉田 肇・福田承生

東北大学金属材料研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

*東京大学大学院理学系研究科鉱物学教室, 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Synthesis, Microstructure and Crystal Structure of Perovskite-Type CeMO_3 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$) by Arc-Melting Method with Horizontal-Travelling Hearth

Toetsu SHISHIDO, Yutong THENG, Akihiro SAITO*, Hiroyuki HORIUCHI*, Toshitsugu TAKAHASHI, Hajime YOSHIDA and Tsuguo FUKUDA

Institute for Materials Research (IMR), Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi 980-8577

*Mineralogical Institute, Faculty of Science, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

A large volume of the perovskite-type CeMO_3 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$) are synthesized by the arc-melting method with a horizontal-travelling hearth under Ar stream. The colour of the product for the $\text{M}=\text{Al}$ is dark green. Evaporation of the raw materials is not observed. The single phase region of CeAlO_3 in volume of $\sim 3 \text{ mm}^3$ is obtained. In the case of $\text{M}=\text{Ga}$, the product is light grey in colour. The arc-melting procedure resulted in a loss of the raw material of Ga_2O_3 , hence CeO_2 is remained and distributed in the matrix of CeGaO_3 . As a result, the single phase region of CeGaO_3 is not obtained. Both of CeAlO_3 and CeGaO_3 are crystallized in tetragonal structure (space group: $P4/mmm$) and number of molecules per unit cell, $Z=1$. The lattice parameters of $a=0.37669(9) \text{ nm}$ and $c=0.37967(7) \text{ nm}$ for CeAlO_3 , and $a=0.3873(1) \text{ nm}$, $c=0.3880(1) \text{ nm}$ for CeGaO_3 , are obtained.

[Received January 5, 1998; Accepted February 20, 1998]

Key-words: CeAlO_3 , CeGaO_3 , Arc-melting synthesis, Microstructure, Crystal structure

1. 緒 言

ペロブスカイト型構造をもつ希土類オルトアルミネート^{1)~6)}及びガレート^{7)~11)} RMO_3 ($\text{R}=\text{La}\sim\text{Lu}$, $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$) の合成及び結晶構造に関する研究が行われてきた。これらの化合物は応用的には, LaAlO_3 の La の一部をアルカリ土類元素で置換した酸素イオン伝導体, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系酸化物超伝導化合物の高品質薄膜の育成のための基板材料などとして注目されている。

しかし, 希土類元素の中のセリウムの化合物 CeMO_3 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$) に関しては, 合成面においてまだ課題が多く残されており, したがってこれらの結晶学的な性質, 物性についても未解明な要素が多い。一般に希土類イオンは+3価をとるがセリウムイオンは+4価が安定で CeMO_3 の合成を困難にしている。これまで著者らは Ce の価数を+3価に制御した多結晶 CeAlO_3 を溶質とし, KF をフラックスとして単結晶 CeAlO_3 を初めて合成し結晶学的性質を調べた^{12),13)}。しかし結晶のサイズはまだ $300 \mu\text{m}^3$ と十分でない。その後, CeAlO_3 , CeGaO_3 の二つについて簡易型アーク溶融炉を用いて合成を試みた¹⁴⁾。その際セリウムの酸化物の原料として Ce_2O_3 は発火性であり, 化学的に不安定で定量性に欠けるため CeO_2 を用いた。しかし, 簡易型アーク溶融炉では反応チャンバーが閉じた方式であるために, 原料の CeO_2 の熱分解及び原料相互間の反応により生成する O_2 が生成物を再攻撃して原料に戻す点が課題として残った。著者らの TG-DTA 測定によれば空气中, $10^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の昇温速度で CeAlO_3 は 1170°C , CeGaO_3 は 720°C にて酸化が開始し, 両化合物とも 1250°C までの加熱で完全に原料の酸化物に戻る。 RMO_3 の中にあって $\text{R}=\text{Ce}$ の場合は例外的に化合物の耐酸化性が低い。

本実験では CeO_2 と Al_2O_3 , CeO_2 と Ga_2O_3 を原料とし反応に銅ハース水平移動式アーク溶融炉を用いた。アルゴンアークフ

レームを加熱源とし実験中はアルゴンを流し続け, 反応で生成する O_2 を炉の外に除き, 更に試料のセットしてある銅製のハース (鋳型) を水平に緩やかな速度で移動させる方式を用いた。この方法で CeMO_3 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$) の合成と成形を図り, 化合物の結晶粒を大きくすることを目的とした。得られる合成物のミクロ構造を不純物相を含めて調べ, CeAlO_3 , CeGaO_3 の結晶構造と格子定数を調べた。

2. 実験方法

2.1 銅ハース水平移動方式によるアーク溶融合成

原料として, 高純度化学研究所製の 99.99% 純度の CeO_2 , Al_2O_3 及び Ga_2O_3 を用いた。Ce : Al, Ce : Ga が原子比 1 : 1 となるように酸化物原料を秤量し, 乳鉢中で良く混合し, 混合粉を 196 MPa の圧力で成形し $8 \times 8 \times 40 \text{ mm}^3$ の角柱状とし空气中において 1400°C で 10h 加熱した。銅ハース水平移動方式のアーク溶融炉を模式的に図 1 に示す。陰極に先端を尖らせたタングステン電極棒を用いた。水冷銅ハース内に原料棒を設置した後に, 反応チャンバーの内部を $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ まで真空引きした。その後, チャンバーのガス取り入れ口からアルゴンガスを導入しガス出口から放出させた。ガスは加熱実験の開始から終了に至る間 $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ の流量で流し続けた。まず酸素ゲッター側のタングステン電極 1 からアルゴンアークプラズマフレームを発生させて, チタンを加熱して, チャンバー内のアルゴン中に残留する酸素を溶融チタンに吸収させて除いた後にフレームを停止した。その後, 改めて試料側のタングステン電極 2 にフレームを発生させて試料の溶融を開始した。供給電力を直流 $20 \text{ V} \times 100 \text{ A}$ と一定に保ち原料角柱に対してフレームを垂直に固定し原料角柱のセットしてあるハース自体を移動した。1 回目はハースを $40 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ (設定値) の速度で右側から左側へ移動し, 試料の左端から右端にいたるすべてを溶融した。そ

Fig. 1. Schematic representation of the arc-melting furnace with horizontal-traveling hearth.

Table 1. Synthetic Condition of CeMO_3 ($M=\text{Al, Ga}$)

Supplied power
(DC) 20V X 100A
Ar gas flow rate
200mL · min ⁻¹
Traveling speed of copper hearth
1st run ; 40 mm · h ⁻¹
2nd run ; 4 mm · h ⁻¹

の後に、試料の上下を反転させた。2 回目はハースを 4 mm · h⁻¹ (設定値) と 1 回目に対して 1/10 の緩い速度で 1 回目と同じ方向に移動して、やはり試料の全領域を溶融した。表 1 に本実験による CeMO_3 ($M=\text{Al, Ga}$) の溶融合成、成形の条件を示す。

2.2 解 析

反応を終えた試料を切断し、その破断面を研磨して表面にカーボンを真空蒸着し、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) により元素の分布の解析を行い、X 線像と反射電子像を撮影して面内の陽イオン元素の分布と濃度を調べた。誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光法を用いて、試料に含まれる希土類元素、Ga の量を測定した。酸素の分析はヘリウム搬送融解・熱伝導度法により行った。化合物の相の同定と格子定数の値の決定は X 線粉末回折法により行った。グラファイト単色器を用い Cu K α を線源とした。それぞれのピークの 2θ 値をプロファイル・フィッティングすることで格子定数を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 CeMO_3 , $M=\text{Al}$

1 回目のハースの移動速度は 36 mm · h⁻¹ (実測値) であった。この行程では以下の反応 (1) 式に従い CeAlO_3 を生成させ、同時にこれをハースの形状に沿って細長い円柱状に鋳込んだ。

2 回目、試料の上下を反転し 3.6 mm · h⁻¹ (実測値) でのゆっくりしたハース移動で CeAlO_3 相の結晶粒の成長を図った。 CeO_2 - Al_2O_3 系に対しては水野らにより空気中及び Ar 雰囲気中での相図が報告されている¹⁵⁾。これを図 2 (a)、図 2 (b) に示す。図 2 (a) は CeAlO_3 が空気中では融点をもたず高温の一定の温度範囲 (1750~1980°C) でのみ存在すること、図 2 (b) はこの化合物が Ar 中では融点を持ち、かつ融点から室温まで安定であることを示す。アーク溶融法の適用の得失を考えると、特にこの手法の 2000°C を超える高温の達成は今回用いた原料の CeO_2 を熱分解させ Ce^{4+} を Ce^{3+} の側へ移行させる“熱的還元”をもたらすとみられる¹⁶⁾。ここで、アルゴンガスはアークプラズマを発生させることのほかに、これをフローさせる形態をとっているために前記の反応 (1) 式で発生する O_2 を系外へ除くキャリアーガスとして作用する。すなわち反応 (1) 式の化学平衡をより右辺へ移動させる寄与をする。結果として得た試料は直径約 6 mm、長さ約 40 mm の円柱状で濃緑色を呈した。化学分析の結果、原料の蒸発は認められず、

Fig. 2. Phase diagrams in the system of CeO_2 - Ga_2O_3 in air (a) and in argon (b).

Fig. 3. Typical backscattered SEM image of polished section of cast sample starting from $\text{CeO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=2:1$. The major gray phase is CeAlO_3 , and the white phase is CeO_2 .

したがって合成実験の後も Ce と Al の原子比は 1:1 に保たれる。また、試料に対する電極からの W の混入は 0.01 mass% 以下で、ハースからの Cu の混入は 0.01 mass% である。試料の長手方向の中心を直径方向に切断して研磨した面の反射電子像を観察した。特に試料の表面及びその直下の組織を図 3 に示す。表面の組織はアーク溶融法の極端な高温のためか安定しておらず、表面から 0.5 mm 深さあたりまでは不純物が認められる。白い粒子は不純物の CeO_2 相である。しかし同図が示すように表面から一定の深さに入ると CeAlO_3 の単相領域が得られる。簡易型アーク溶融炉を用いた場合には、こうした CeAlO_3 相の単相領域の確保はできず全域に不純物が分布した¹³⁾ので、今回の手法の適用結果とは明瞭な差が認められた。今回、 CeAlO_3 相の単相領域としては約 3 mm³ が得られたが、ところどころに図 4 に示すような大きなクラック様のボイドが取り残されて存在する。原料である CeO_2 がアークフレームにより加熱される際に分解し酸素を発生しこれが放散される過程や、 CeAlO_3 が生成した後にフレームをカットした冷却時に発生する熱的歪み等が原因して大きなクラック様ボイドが生じたとみられる。図 4 に例示する領域に対する X 線粉末回折図形を図 6 (a) に示す。目的とする CeAlO_3 の単相であることが分かる。 CeAlO_3 相の単相領域の試料部分の結晶構造解析を行った結果を表 2 に示す。 CeAlO_3 は正方晶系で、空間群 $P4/mmm$ 、格子定数 $a=0.37669(9)\text{nm}$, $c=0.37967(7)\text{nm}$ である。対称性、空間群、単位胞内の分子数は著者が既に KF をフラックスとして合成した単結晶 CeAlO_3 のそれら¹⁰⁾と一致し格子定数もほぼ同じである。また、簡易型アーク溶融炉を用いて得られた CeAlO_3 の結晶学的性質とも一致した。 CeAlO_3 の格子定数は合成法によらない。 CeAlO_3 の非化学量論的な組成幅は極めて狭いか、ほとんど無いものと推量される。 CeAlO_3 に対しては今後キセノンランプ集光フローティングゾーン法を適用して今回得られた結果との差、特に不純物の種類と分布、目的相の結晶性について詳しく調べる予定である。

3.2 CeMO_3 , $M=\text{Ga}$

以下の反応(2)式に従い CeGaO_3 を生成させること、及び CeGaO_3 の大きな結晶粒を得ることを目的とした。

反応後に得られた試料は灰青色を呈した。出発組成に対して反応後ではガリウム（及び酸素）の含有量が減少している。Ce:Ga=1:1 の原子比で出発した場合、アーク溶融時に原料の一つ Ga_2O_3 が高温において蒸発し、2 回の溶融行程を経た後においてはその比が 1:0.95 となった。原料の一つ Ga_2O_3 が

Fig. 4. SEM (a) and backscattered SEM (b) images for single phase region of CeAlO_3 . Large voids are observed in the texture occasionally.

Fig. 5. Typical backscattered SEM image of polished section of cast sample starting from $\text{CeO}_2:\text{Ga}_2\text{O}_3=2:1$. The major grey phase is CeGaO_3 , and the white phase is CeO_2 .

高温において蒸発した。試料に対する電極からのWの混入は0.01 mass%以下、ハースからのCuの混入は0.07 mass%であった。試料棒の長手方向の中心を直径方向に切断し、研磨してSEMとEDXで調べた。特に試料の表面及びその直下の組織を図5に示す。表面のみならず内部においても不純物が認められる。白い粒子は不純物の CeO_2 相である。本手法では CeGaO_3 の単相領域は得られず簡易型炉を用いた場合と同じである。この場合原料の一つ Ga_2O_3 の蒸発による出発組成からの組成ずれが、結果的に CeO_2 に富んだ組成と組織を形成する。 CeO_2 - Ga_2O_3 系では参考とすべき相図は現在のところない。結晶構造であるが、これまで CeGaO_3 は立方晶系と報告されている⁶⁾。しかしこれまで提示されたX線回折ピークは大変ブロードで大量の CeO_2 が共存している。今回のアーク溶融で得た試料のX線粉末回折図形を図6(b)に示す。全体として回折ピークはシャープである。不純物として未反応の CeO_2 を含む。このほかに微弱な不純物相による回折ピークが認められるが現状ではその化合物に関してはまだ同定できない。今回得られた CeGaO_3 の結晶構造を調べた。表2に示すように

Fig. 6. XRD profiles of synthesized arc-melting samples for (a) CeAlO_3 (●) and (b) CeGaO_3 (▲). Peaks from CeO_2 (◆) are also indicated.

Table 2. Crystallographic Data of CeAlO_3 and CeGaO_3 Obtained by Arc Melting Method with Horizontal-Travelling Hearth

Chemical formula	CeAlO_3	CeGaO_3
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal
Space group	$P4/mmm$	$P4/mmm$
Number of molecules per unit cell, Z	1	1
Lattice constants	$a = 0.37669(9) \text{ nm}$ $c = 0.37967(7) \text{ nm}$	$a = 0.3873(1) \text{ nm}$ $c = 0.3880(1) \text{ nm}$

CeGaO_3 は正方晶系、空間群 $P4/mmm$ であり、格子定数 $a=0.3873(1)\text{nm}$, $c=0.3880(1)\text{nm}$ である。著者らが既にKFをフラックスとして合成した単結晶の CeAlO_3 に対して得られた結晶系、空間群と同一であるとして解釈できた。

Ga^{3+} のサイズが Al^{3+} より大きいことを反映して CeGaO_3 の格子定数は CeAlO_3 のそれより大きい数値を示す。最近、著者らは CeO_2 と Ga_2O_3 をグラファイトのつぼに入れ、不活性ガス中で 1000°C という比較的低温で加熱することで CeGaO_3 の単相が得られることを見いだした¹⁷⁾。また、そうした比較的低温での合成法で得た CeGaO_3 の格子定数と今回の 2000°C を超える合成実験で得たその格子定数を比較したが、測定誤差の範囲内で一致することを確認した。 CeGaO_3 の格子定数は合成法によらない。 CeGaO_3 の非化学量論的な組成幅は極めて狭いか、ほとんどないものと推量される。

4. 結 言

CeO_2 と Al_2O_3 , CeO_2 と Ga_2O_3 を原料とし反応に銅ハース水平移動式アーク溶融炉を用いアルゴンガスを流しながら、ペロブスカイト型構造をもつセリウムの複合酸化物 CeMO_3 ($M=\text{Al, Ga}$)の合成と同相の単相領域の拡大を図った。得られる CeAlO_3 は濃緑色を呈する。化学分析の結果 CeAlO_3 の合成においては原料酸化物の蒸発は認められない。 CeAlO_3 相の単相

領域として約 3 nm^3 の部分が得られる。CeAlO₃ は正方晶系で、空間群 $P4/mmm$ ，格子定数 $a=0.37669(9)\text{ nm}$ ， $c=0.37967(7)\text{ nm}$ である。一方、得られる CeGaO₃ は灰青色を呈する。Ce:Ga=1:1 の原子比で出発した場合、アーク熔融の後にはその比が 1:0.95 となる。原料の一つ Ga₂O₃ が高温において蒸発したため、出発時に対して組成のずれが起こり未反応の CeO₂ が残り目的相の大きな結晶粒は得られない。不純物として未反応の CeO₂ のほかに少なくとも、もう 1 種類化合物が存在する。CeGaO₃ は正方晶系，空間群 $P4/mmm$ であり，格子定数 $a=0.3873(1)\text{ nm}$ ， $c=0.3880(1)\text{ nm}$ である。

謝 辞 本実験は東北大学金属材料研究所の研究部共同利用研究費の援助を受けて実施した。更に文部省科学研究費重点領域研究費，希土類錯体の新展開07230102，及び一般研究(B)07459008，同じく一般研究(B)09242208の援助を受けた。実験を進めるに当たり東北大学金属材料研究所の藤森啓安教授，高田九二雄講師に種々配慮を頂いた。同じく東北大学金属材料研究所新素材設計開発施設の村上義弘氏，及び技術部評価室の石黒三岐雄氏，真壁寛一氏に技術的なご協力を頂いた。記して謝意を表します。

文 献

- 1) S. Geller and V. B. Bala, *Acta Cryst.*, **9**, 563 (1956).
- 2) W. H. Zachariazen, *Acta Cryst.*, **2**, 388 (1949).
- 3) A. Ruggiero and R. Ferro, *Gazz. Chim. Ital.*, **85**, 892 (1985).
- 4) P. D. Dernier and R. G. Maines, *Mater. Res. Bull.*, **6**, 433 (1971).
- 5) T. Shishido, S. Nojima, M. Tanaka, H. Horiuchi and T. Fukuda, *J. Alloys Compd.*, **227**, 175-79 (1995).
- 6) 実戸統悦，中川智司，吉川 彰，堀内弘之，田中雅彦，佐々木孝彦，福田承生，日化，**1995**，697-702 (1995).
- 7) M. L. Keith and R. Roy, *Am. Mineral.*, **39**, 1-23 (1954).
- 8) S. Geller, P. J. Curlander and G. F. Ruse, *Mater. Res. Bull.*, **9**, 637-44 (1974).
- 9) M. Marezio, J. P. Remeika and P. D. Dernier, *Mater. Res. Bull.*, **1**, 247-55 (1966).
- 10) M. Marezio, J. P. Remeika and P. D. Dernier, *Inorganic Chemistry*, **7**, 1337-40 (1968).
- 11) 実戸統悦，鄭 玉桐，齊藤晃宏，堀内弘之，岡田 繁，工藤邦男，福田承生，*J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 681-86 (1997).
- 12) T. Shishido, M. Tanaka, H. Horiuchi, H. Iwasaki, N. Toyota, D. Shindo and T. Fukuda, *J. Alloys Compd.*, **192**, 84-86 (1993).
- 13) M. Tanaka, T. Shishido, H. Horiuchi, N. Toyota, D. Shindo and T. Fukuda, *J. Alloys Compd.*, **192**, 87-89 (1993).
- 14) T. Shishido, Y. Zheng, A. Saitow, H. Horiuchi, K. Kudou, S. Okada and T. Fukuda, *J. Alloys Compd.*, **260**, 88-92 (1997).
- 15) 水野正雄，R. Berjoan, J.-P. Coutures and M. Foex，*窯協*，**83**, 90-96 (1975).
- 16) 中道琢郎，日本金属学会会報，**14**[4]，237-55 (1975).
- 17) A. Saito, H. Horiuchi, T. Shishido, H. Yoshida and T. Fukuda, *J. Alloys Compd.*，投稿中。