急冷による非晶質複合酸化物の合成

穴戸 統悦* 岡村 清人**

1. はじめに

従来からガラスの中で最も重要な位置を占めてきたのは酸化物ガラスである。これらは特にガラスになり易い B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 (これらは network-former, NWF と呼ばれている) のいずれかを主成分として含むものである。

最近、熔融状態にある金属、合金を高速急冷して非晶質金属、合金を合成しその構造と物性に関する基礎的研究が精力的に行なわれており、同時に構造材料、機能性材料としての開発研究も盛んに行なわれている⁽¹⁾⁽²⁾。また非晶質カルコゲナイドも半導体材料として開発されてきている。このように従来のガラスの概念を超えた材料が次第に開発されつつある。

一方、酸化物系においても NWF を含まない高熔点複合酸化物を熔融の後高速急冷により非晶質化して従来の酸化物ガラスでは得られなかった特異な性質を見出すための試みがなされ、研究成果が発表されつつある。筆者らの研究室でも希土類酸化物を主成分とする各種の非晶質複合酸化物を合成して、主としてその結晶化学的性質および磁気的性質について研究を行ってきた。このような非晶質複合酸化物に関して材料としての新しい用途はまだ見出されていないが、たとえば非晶質複合酸化物を加熱した場合に固相反応では得られないような新しい結晶相が得られ、高温での相転移の解明など高温物性の面でいくつかの興味ある知見が得られてきている。この分野での系統的発表はまだ多くなく筆者らの研究成果を混じえながら合成装置、得られた非晶質複合酸化物の種類およびそれらの性質について本稿で述べる。

2. 高熔点複合酸化物の非晶質合成方法

—装置の開発を中心として—

高熔点複合酸化物の非晶質を得るための急冷装置は非晶質合金作製装置⁽³⁾を改良したものが多く、特に、高熔点複合酸化物を融液にする際の加熱装置と融液を保持する部分の材質や機構に改良の主眼が置かれてきた。用いられてきた装置を以下に述べてみる。

最も冷却速度の大きい装置として Duwez らにより製作された Splat 装置(Gun 法)が挙げられる⁽⁴⁾。この装置は非晶質金属の製造装置としてすでに報告されているので詳細には述べないが、Sarjeant と Roy はこの種の装置を用いて $BaO-TiO_2$ 系などで非晶質を得ることを試みた^{(5)~(7)}。酸化物系的高速急冷による非晶質化は彼らが最初に行なった。このような装置は他の研究者にも用いられており、たとえば Kantor らも Gun 法で各種の複合酸化物の非晶質を得ている⁽⁸⁾。

筆者らは熔点 1673~2273 K の希土類複合酸化物を非晶質化することを目的として冷却速度の異なる 4 種類の冷却装置を開発した。試料を熔融する加熱源として瞬間的に高温の得られるアルゴン・アークプラズマ炎または炭酸ガスレーザー光を用いた。急冷方法はローラー法、ピストン・アンビル法である。以下にこれについて述べるが装置名は筆者らが便宜上つけたものである。まず最初に最も単純な急冷装置から述べるがその 1 つは plasma quenching 装置である⁽⁹⁾。水冷された銅製の試料台の上に酸化物試料の焼結片を置きアークプラズマ炎で熔融して試料が表面張力により完全に球状融液となった状態で急に炎を取り除く。得られる試料は直径 1~2 mm の球体である。装置の説明図は省略する。次に plasma-roller quenching 装置を図 1 に示す⁽¹⁰⁾。ローラーの径は 50 mm あり向い合せに 0.5~10 MPa の力を加えることができ、回転速度は毎分 50~5000 回転の間で可変させることができる。水冷された銅製試料支持台 4,4' の中心の銅ハース 2 のくぼみの中に試料 1 を置いた後 2

* 東北大学助手；金属材料研究所

** 東北大学助教授；金属材料研究所
Amorphous Complex Oxides Obtained by Rapid Quenching ; Toetsu Shishido, Kiyohito Okamura (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)
1979 年 9 月 25 日受理

1. 試料ベレット 2. 銅ハース 3. プラズマトーチ
4. 銅製試料支持台(移動) 4' 銅製試料支持台(固定)
5. ストッパー 6. スプリング 7. 銅製ローラー
8. 受皿 9. 冷却水

図1 plasma-roller quenching 装置⁽¹⁰⁾.

台のプラズマトーチ3で溶融する。ストッパー5を解放すると銅ハースの底部が開き溶融試料が2本のローラー7の間に落下し巻き込まれて受け皿8上に集まる。本装置により得られる試料は厚さ1~20 μm 、幅約5 mm、長さ約10~100 mm のリボン状である。

このようなローラー法で、加熱源としてアークプラズマジェットを用いた急冷装置で Suzuki と Anthony は各種の非晶質複合酸化物を合成している⁽¹¹⁾。

次に筆者らが開発した plasma-impact quenching 装置を図2に示す⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾。プラズマ炎で溶融され1~2 mm 径の球となった融液9をピストン2により矢印方向へ打撃しアンビル3との間に挟み込み急冷する。この装置により得られる試料は短軸約5 mm、長軸約10 mm の楕円形で厚さ約1~20 μm である。laser-impact quenching 装置を図3に示す⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾。試料台は水冷された銅製ブロックでアンビル6を兼ねている。加熱源としては炭酸ガスレーザー光を用いている。炭酸ガスレーザー光は最近急速にセラミック工学へ応用されてきている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。レーザー光1をゲルマニウムレンズ2で収束焦光させ試料12を溶融後ピストン5で打撃しアンビル6との間に挟み込み冷却する。本体はガラス窓つきのベルジャー型鋼製容器で、内部を不活性ガスで置換でき

1. プラズマトーチ 2. ピストン 3. アンビル
4. 試料支持台 5. スプリング 6. ストッパー
7. 冷却水 8. プラズマ炎 9. 試料

図2 plasma-impact quenching 装置⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾.

1. レーザー光 2. ゲルマニウムレンズ 3. ゲルマニウム窓
4. 圧縮空気 5. ピストン 6. アンビル 7. 冷却水出入口
8. 真空引口 9. 不活性ガス出入口 10. 鋼製容器
11. アンビル支持台 12. 試料

図3 laser-impact quenching 装置⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾.

る。炭酸ガスレーザー発振装置は最大出力250 Wで、発振波長10.6 μm の連続発振型である。この装置により得られる試料は約15 mm 径の円盤状で厚さは約1~20 μm である。この装置は容器内を不活性ガスで置換できることから酸化物以外の高融点化合物、たとえば希土類3元ホウ化物などの非晶質試料合成に用いることができるが⁽¹⁶⁾その結果については割愛する。

その他の急冷装置として以下のものがある。Topol らは棒状に成形し焼結した酸化物試料をモーターの回転軸に取り付けて毎分8000~30000回転で回転させ試料の先端に炭酸ガスレーザー光を当て溶融し融液を飛沫冷却させる free fall cooling 法を試みている⁽¹⁷⁾。また Yoshimura らは太陽炉を用いて酸化物試料を溶融しピストン・アンビル法により急冷実験を行なっている⁽¹⁸⁾。

次に冷却速度の検討を行なってみる。Gun 法では得られる試料の厚さが一様でなく1~100 μm の幅がある。一般に、非晶質の断面積を一定とすれば伝熱速度は試料の厚さに逆比例するので試料の薄い部分ほど効率良く冷却されていることになる。Gun 法で得られる試料の最も薄い部分では冷却速度約 $10^8 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ で急冷されているとみられる。

Sarjeant および Roy は Gun 法で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の単一酸化物を急冷した結果 Al_2O_3 の α 相, γ 相, δ 相の混合相を得ている⁽⁵⁾。筆者らは開発した装置を用いて $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の急冷実験を行なってみた。この結果 plasma quenching 装置では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が, plasma-roller quenching 装置では $\alpha, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が, plasma-impact quenching 装置と laser-impact quenching 装置では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が得られた。これらの結果から考察すると各々の装置で急冷速度がわずかに異なっていることがわかる。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が単一相として得られる装置の冷却速度が最も速いと考え

られる。これらの装置の冷却速度を非晶質 $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ を例にとり調べてみる。急冷速度は次式から求められる⁽¹⁹⁾。

$$T = (T_t - T_g) / \Delta t \quad (1)$$

T_t : 試料熔融温度 (K) †

T_g : ガラス転移温度 (K)

Δt : 液体試料とローラーの接触時間 (s)

plasma-roller quenching 装置では $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ を試料として直径 50 mm のローラーを用いて毎分 3000 回転させ 10 mm 長のリボン状非晶質が得られる。 $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ の融点は 1573 K でこれを非晶質化したもののガラス転移温度 (T_g) は 957 K である⁽²⁰⁾。 Δt は 1.3×10^{-3} s である。したがって冷却速度 (T) は約 $5.5 \times 10^5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ と求まる。同様に plasma-impact quenching 装置では約 $10^7 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, laser-impact quenching 装置では約 $10^7 \sim 10^8 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の冷却速度である。これらの冷却速度は非晶質を得るためには十分な速度である。

以上述べてきた各種の急冷装置を用いて得られた試料が非晶質であるかどうかを確認する方法には (1) X 線回折像, 電子線回折像がハロー像であること, (2) 電子顕微鏡像において結晶粒や粒界などが観測されないこと, (3) DTA 測定でガラス転移点 (T_g) が認められ結晶化による明瞭な発熱ピークの存在することなどが挙げられる。筆者らは最も簡単な目安として得られた試料が目で見えて透明であるか乳濁しているかをまず調べ, 次に試料を偏光顕微鏡で観察してコントラストに変化がないかどうかを調べた後に (1) ~ (3) の方法で非晶質であることを確認している。

3. 非晶質複合酸化物とその性質

(1) 非晶質複合酸化物の種類

今までに得られた一連の非晶質複合酸化物を表 1 に示す。

Sarjeant および Roy は酸化物試料を高周波加熱により熔融し融液を Gun 法で並ガラス, 石英ガラス, 白金箔などの冷却用基板に急冷して V_2O_5 , TeO_2 , MoO_3 および WO_3 の非晶質を得ている⁽⁵⁾。これらの酸化物は図 4 に示すとおり非晶質化し易い酸化物であるが, 単一酸化物よりなる非晶質が得られたことに意味がある。図 4 は Stanworth が酸化物について非晶質化の難易の度合を酸化物を構成する陽性元素の原子半径と電気陰性度との関係から考察したものである⁽²¹⁾。Gun 法により BaO-TiO_2 系で 38~87 モル% TiO_2 の範囲で非晶質が得られている⁽⁶⁾。 BaTiO_3 の結晶と非晶質では Ti^{4+} の配位状態は異なっている。つまり赤外線吸収スペクトラによれば Ti^{4+} は結晶では 6 配位であるが, 非晶質では 6 配位

表 1 急冷により得られる非晶質複合酸化物。

系 (モル%)	研 究 者	文 献
V_2O_5 , TeO_2 , MoO_3 , WO_3 , BaO -(38~87) TiO_2	Sarjeant and Roy	(5), (6)
Fe_2O_3 -(50~60) CaO Fe_2O_3 -(55~90) PbO BaO -(30~60) Fe_2O_3 Al_2O_3 -(50~95) PbO Ga_2O_3 -(50~95) PbO	Kantor	(8)
CeO_2 -70 Al_2O_3 Y_2O_3 -80 Al_2O_3 ZrO_2 -60 BaO NiO -75 BaO CeO_2 -80 TiO_2 La_2O_3 -80 TiO_2 BaO -70 TiO_2 CeO_2 -(75, 80) Ga_2O_3 CeO_2 -60 Nb_2O_5 La_2O_3 -80 Nb_2O_5 Ta_2O_5 -(50~70) Al_2O_3 BaO -70 Nb_2O_5 Ca_2O_3 -70 Nb_2O_5	Suzuki and Anthony	(11)
Nb_2O_5 - CaO-SiO_2 Ta_2O_5 - CaO-SiO_2	Topol ら	(17)
La_2O_3 -(70~85) WO_3	Yoshimura ら	(18)
Ln_2O_3 -(55~95) Al_2O_3 $\text{Ln}=\text{La} \sim \text{Tb}$ Ln_2O_3 -(55~95) Ga_2O_3 $\text{Ln}=\text{La} \sim \text{Tb}$	Coutures ら	(27)
BaO -(39~63) Fe_2O_3	Syono ら	(33) ~ (35)
Ln_2O_3 -(10~90) Al_2O_3 $\text{Ln}=\text{La} \sim \text{Lu}$ および Y Ln_2O_3 -(50~90) Nb_2O_5 $\text{Ln}=\text{La} \sim \text{Gd}$ Ln_2O_3 -(50~90) Ga_2O_3 $\text{Ln}=\text{Pr} \sim \text{Gd}$ Ln_2O_3 -(50~90) TiO_2 $\text{Ln}=\text{La} \sim \text{Tb}$ Ln_2O_3 -(75~90) Ta_2O_5 $\text{Ln}=\text{La} \sim \text{Gd}$ Ln_2O_3 -(50~80) Fe_2O_3 $\text{Ln}=\text{Sm, Eu}$ および Gd	筆者ら	(9), (10), (12), (13), (16), (20), (24), (26), (28), (31), (32), (36)

の外に 4 配位が存在すると報告している。Gun 法による急冷で得られる試料は非晶質ばかりでなく新しい高温相が得られる場合がある。たとえば WO_3 , Ta_2O_5 では準安定の高温相が得られ結晶系はそれぞれ正方晶と擬六方晶である⁽⁵⁾。さらに複合酸化物 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系の Gun 法による急冷では非晶質は得られていないがスピネル相の固溶範囲の拡大が観測されている⁽⁷⁾。

Kantor らは Gun 法により $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ の 5 つの系で非晶質を得, 非晶質化する組成範囲を報告し, 特に共晶組成範囲で非晶質化し易いことを指摘した⁽⁸⁾。 $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ を例にとれば状態図上の最も低融点の共晶組成付近の 30~60 モル% Fe_2O_3 の範囲で非晶質が得られている。

† ここでは試料の融点 +100 K とする。

図4 元素の原子半径と電気陰性度の関係から考察した酸化物の非晶質化の難易⁽²¹⁾.

- A: 非晶質化しにくい
- B: 非晶質化し易い(いわゆるガラスを形成)
- C: 急冷により非晶質化する
- D: 急冷しても非晶質化は困難
- E: 左上隅に向うにつれて非晶質化は更に困難となる

Suzuki および Anthony はアークプラズマジェットを試料溶融の熱源としローラー法により $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 他約 50 種の 2 元酸化物系について系統的に非晶質化の可否を検討し, その結果を non crystalline solid (NCS), NCS + crystalline, crystalline の 3 者に区分している⁽¹¹⁾. 各々の系についての詳細な非晶質化範囲は調べられていないが主として共晶組成に近い組成に注目し急冷実験を行なっている. 彼らの実験で NCS が得られ易い条件は複合酸化物系の陽イオン同士のイオン半径比が大きく, 2 個の陽イオンのモル比を考慮に入れた平均酸素配位数の大きい場合であった.

Topol らは free fall cooling により $80\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}20(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$, $80\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}20(\text{CaO}+\text{SiO}_2)$ などの組成(質量%)で非晶質を得てその屈折率および光の分散に関するアッペ数の測定を行なっている⁽¹⁷⁾.

Yoshimura らはピストンアンビル法により $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 系の 70~85 モル% WO_3 で非晶質を得ている⁽¹⁸⁾.

一方, 筆者らは無機材料開発の基礎となる新しい無機物の合成を目的として希土類酸化物を多量に含む複合酸化物の非晶質化を試み約 10 年前に研究を開始した. 希土類複合酸化物は磁氣的, 光学的に興味をもたれている化合物でありその非晶質状態は特異な性質を有していることが期待できる. しかしこれまで希土類酸化物は図 4 からもわかるとおり最も非晶質化しにくい酸化物として扱われてきている. 実際, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系に希土類酸化物の Nd_2O_3 を導入しようとするわずかに 0.2 モル% 加えただけで失透する. したがって結晶化を避けるためにア

ルカリ元素, アルカリ土類元素などの修飾酸化物を大幅に加えることによりようやく 11~13 モル%まで Nd_2O_3 を導入したガラスが得られる⁽²²⁾.

筆者らは最大 90 モル%の希土類酸化物(Ln_2O_3)†を含み NWF を含まない非晶質複合酸化物の合成を行なった. 冷却速度の小さい方から結果を述べてみる. まず plasma-quenching 装置で $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の急冷実験を行なってみたがいかなる組成においても非晶質は得られなかった. しかしこの条件下で $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ および Sm の軽希土元素で Ln_2O_3 と Al_2O_3 のモル比が 1:7~1:9 付近に普通の固相反応では得られない高温相が得られた⁽⁹⁾. この相は六方晶構造を有し $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁽²³⁾ の一種(β' 相)であることがわかった. 新たに得られた一連の $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型化合物の単位格子容積と Ln 元素の 3 価の陽イオン半径との関係を調べると, ランタニド収縮の影響が単位格子の大きさに現れていることがわかった. この $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型化合物を 1773 K, 20 時間空气中加熱した結果 $\text{Ln}=\text{La}$ では熱処理の前後で相変化は認められなかったが $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$ および Sm では熱処理後ペロブスカイト相と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の 2 相になった.

laser-impact quenching 装置を用いた場合にはこれまでに $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ の 6 種類の希土類複合酸化物系で非晶質が得られている. 非晶質の得られた組成範囲を表 1 に示す. Ln-Al-O 系では状態図上で幅広い組成範囲で非晶質が得られる⁽¹⁰⁾⁽²⁴⁾. また Ln 元素に注目した場合 $\text{Ln}=\text{Gd}$ を境界にして重希土元素側の方でより厳しい条件下でないと非晶質が得られなかった. 厳しい条件とは図 3 に示された装置において, (1)ピストンとアンビルの接触面が完全に平行で鏡面仕上げされていること, (2)レーザー光の強度が出力で 150~200 W であること, (3)試料の融体の直径が 1 mm を越えないこと, (4)ピストンの下降速度が $80 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ を越えること, などである. Ln-Al-O 系以外の系では非晶質の得られる組成範囲は状態図において共晶組成近傍に限られている⁽²⁵⁾. 一例として $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系で非晶質の得られる組成範囲を状態図と共に図 5 に示す⁽²⁰⁾⁽²⁶⁾. 希土類元素に注目するとすべての元素で非晶質が得られるのではなく, Gd より軽希土側で非晶質が得られている. この原因を調べるためには結晶化学的解明をさらに進める必要がある.

最近 Coutures らも希土類複合酸化物の非晶質化の研究を開始し, $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系と $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系で非晶質化範囲を報告しているが筆者らの結果とほぼ一致している⁽²⁷⁾.

† Ln_2O_3 は希土類酸化物全部とさらに Y_2O_3 を示すが Ln が Ce, Pr および Tb では三, 二酸化物ではなく CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 を用いた.

図5 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系状態図および非晶質の得られる領域(←→)⁽²⁰⁾.

(2) 非晶質複合酸化物の結晶化過程

非晶質複合酸化物の結晶化過程の研究はこれまで本研究室外では行なわれていないので筆者らの研究結果を主として紹介する。本研究室で得られた非晶質複合酸化物の結晶化過程をX線回折法と電子顕微鏡観察により調べた結果を表2にまとめた。非晶質複合酸化物の結晶化過程は表2に示すように複雑である。例えば非晶質 $3\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$) では表2の(9)に示すように準安定相(正方晶系)を経て更に高温で安定相のガーネット相に相転移する⁽²⁸⁾。次に最も複雑な結晶化過程を示す非晶質 $\text{Er}_2\text{O}_3\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ の DTA 曲線を図6に示す。結晶化の始まる温度は約 1173 K であり DTA 曲線に6本の発熱ピークが存在している。この DTA 曲線の再現性は良いが全部の発熱ピークに対応する相変化は現在のところ正確には判明していない。しかしながら比較的大きな発熱ピークに注目するとそのピークに対応する相変化は表2の(3)の如くにまとめられる。

図6 非晶質 $\text{Er}_2\text{O}_3\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ の DTA 曲線。

次に固相反応では得られない化合物が非晶質の加熱による結晶化過程で得られる例について述べる。 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の状態図には $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ および GdAlO_3 の2つの化合物が存在する。 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (GdAG) はガーネット型構造を有する化合物であり固相反応で得られず平衡状態図には記されていない。 GdAG は今までに PbO-PbF_2 をフラックスに用いて単結晶として合成された例がある⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。これとは異なる方法、すなわち laser-impact quenching 装置を用いて $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot 5/3\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成の非晶質を合成しこれを加熱して結晶化させる方法により GdAG 相が得られる⁽³¹⁾⁽³²⁾。図7に非晶質 $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot 5/3\text{Al}_2\text{O}_3$ の DTA 曲線を示す。DTA で発熱ピークの現れた直後の 1223 K まで加熱を行なった試料をX線回折により調べた結果、ガーネット型構造の GdAG 相であることがわかった。さらに 1573 K まで加熱して1時間保った後の試料について格子定数を測定した結果 $a=1.2111\pm 0.0005\text{ nm}$ であった。この値はこれまで報告さ

図7 非晶質 $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot 5/3\text{Al}_2\text{O}_3$ の DTA 曲線⁽³¹⁾⁽³²⁾。

表2 非晶質希土類複合酸化物の結晶化過程。

(1) $\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$); 非晶質→核形成→ペロブスカイト相→ペロブスカイト相+ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相	
(2) $\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ce}$); 非晶質→核形成→ CeO_2 相→ CeO_2 相+ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相	
(3) $\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$); 非晶質→核形成→ガーネット相→準安定相→ガーネット相+ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相	
(4) $3\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$)	} 非晶質→安定相
(5) $3\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$)	
(6) $2\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot 9\text{TiO}_2$ ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$)	
(7) $3\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot 7\text{Ta}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln}=\text{La}\sim\text{Gd}$)	
(8) $2\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot 9\text{TiO}_2$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$); 非晶質→準安定相→安定相	
(9) $3\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$); 非晶質→核形成→準安定相→安定相	
(10) $\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln}=\text{La}\sim\text{Gd}$); 非晶質→準安定相→安定相	
	未知相→準安定相→安定相

れた GdAG の格子定数の値 $a=1.2110 \text{ nm}^{(29)}$, $1.2106 \pm 0.0005 \text{ nm}^{(30)}$ とほとんど等しい。非晶質を加熱していく過程での X 線回折像の変化を図 8 に示す。図からわかるとおり 1773 K で 1 時間保持した試料ではもはや GdAG 相は観測されず $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 相と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相の 2 相に分解している。

図 8 非晶質 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 5/3\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶化過程に伴う X 線粉末回折図形の変化⁽³¹⁾⁽³²⁾。

(a) 非晶質, (b) 1248 K, 1 時間加熱,
(c) 1573 K, 1 時間加熱 (d) 1773 K,
1 時間加熱

(3) 鉄イオンを多量に含む非晶質複合酸化物の物性

希土類ガーネット, 希土類オルソフェライトやバリウムフェライトなどの鉄イオンを含む複合酸化物は興味ある磁気的性質を有し, 磁性材料として開発されている。したがってこれらの化合物の非晶質状態における磁性もまた興味をもたれている。しかしながら鉄イオンを多く含む複合酸化物の非晶質は従来の急冷装置では得られなかったため磁性及びその他の性質についての研究は進んでいなかった。筆者らが開発した laser-impact quenching 装置を用いることにより鉄イオンを多く含んだ非晶質複合酸化物が得られ物性が明らかにされつつある。

これらの鉄イオンを多量に含む非晶質複合酸化物の物性を明らかにするには, ^{57}Fe のメスバウアー効果の測定が極めて有効な手段である。メスバウアー効果のスペクトルからアイソマーシフト, 核四重極相互作用, 内部磁場, γ 線の吸収強度などの値を求め検討することにより非晶質中の Fe 原子の電荷数, 配位数, 格子振動の様子, 構造および磁気的な相互作用の乱れ具合などを知ることが可能である。研究が開始されたばかりであるがその一端を紹介する。

(i) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系

鉄イオンを含むガラス中で Fe 原子が果して均一に分散しているのか酸化物微粒子の形で存在しているのか問題とされてきた。庄野ら^{(33)~(35)}は $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系の一連の組成 (39~63 モル% Fe_2O_3) について微量の B_2O_3 の添

加の下に上記 laser-impact quenching 装置を用いて均一な組成の非晶質の合成を行なった。これら非晶質のメスバウアー効果の測定により Fe 成分の少ない ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaO} < 1$) とときはスペクトルは単純な 2 本線を示しアイソマーシフトの値から四面体配位 Fe^{3+} であり, $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 結晶中の Fe^{3+} の状態と酷似していることを明らかにした。一方, Fe 成分の多い ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaO} > 1$) ととき 4 面体位置と 8 面体位置の 2 種類の Fe^{3+} の配位状態が存在し, これは $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の結晶中の Fe 原子の状態と似ている。さらに低温ではこの 2 種の鉄の状態に対応して 2 種類の内部磁場 (磁気的整列) が生じることなどを調べている。また, この $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系非晶質の磁気的構造は短範囲の反強磁性であると報告している。

(ii) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 系

この系には $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ と GdFeO_3 という 2 つの化合物があり, この系の高圧高温相については平衡酸素圧との関係も含め従来から議論されてきている。筆者らは ^{57}Fe を添加した $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 結晶 (以下 GIG と略す) を焼結法で合成し, さらに上記 laser-impact quenching 装置で非晶質を得た⁽¹³⁾⁽³⁶⁾。これを非晶質 GIG と称する。この非晶質 GIG は黒色の約 $10 \mu\text{m}$ 厚の薄片で X 線回折像はハローパターンを示し電導性を有している。室温での磁化は $1.9 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ で GIG より小さい。帯磁率の温度変化は Curie-Weiss 則に従い漸近 Curie 温度は -170 K で反強磁性的である。非晶質 GIG の結晶化に伴う磁化の温度に対する変化を図 9 に示す。曲線 (a) は非晶質のヘリウムガス中での加熱過程での磁化の温度変化であり, 曲線 (b) は冷却過程における温度 - 磁化曲線である。(c) に GIG 結晶の温度 - 磁化曲線を参考のために示す⁽³⁷⁾。

一方, 非晶質 GIG の ^{57}Fe メスバウアー効果の測定結果は室温では非磁性で核四重極相互作用による分裂

図 9 非晶質 GIG 加熱時の温度 - 磁化曲線⁽¹³⁾。

(1 mm/s) のみが現れ(図 10(a)), 低温 (4.2 K) では内部磁場 36.6 MA/m に対応した磁氣的整列(図 10(d))を示している。

図 10 非晶質 GIG に関するメスbauer測定図⁽³⁶⁾.
(a) 非晶質 GIG
(b) 非晶質 GIG をアルゴン中で 1473 K まで加熱(斜方晶 GIG)
(c) 非晶質 GIG を空气中で 1473 K まで加熱(立方晶 GIG)
(a)~(c)の測定は室温
(d) 非晶質 GIG を 4.2 K で測定

この非晶質 GIG の結晶化過程は DTA 測定によると雰囲気により異なる。非晶質 GIG は大気中加熱では 983 K で立方晶 GIG に移行するが、アルゴンガス気流中加熱では斜方晶構造を有する相(便宜上、斜方晶 GIG と略す)が 883 K で現われる。このように DTA 測定による発熱ピークの位置は双方で 100 K ほど差がある。非晶質 GIG とこれを大気中およびアルゴン気流中で加熱し結晶化させたときに出現する結晶相の関係が図 11 に示されている。非晶質 GIG を異なる雰囲気下で熱処理することにより生成した立方晶 GIG と、斜方晶 GIG の ^{57}Fe のメスbauer効果の測定結果は、図 10(b), (c) に示すとおり異なりいずれも結晶化に伴い磁氣的整列が生

図 11 非晶質 GIG の加熱時の雰囲気と現れる結晶相の関係⁽³⁶⁾.

じている。ところで GIG は高温で次式

のように相分離しガドリニウムオルソフェライトが生じるが、上記斜方晶 GIG はこうしたオルソフェライト(GdFeO_3)の析出によるものではないことはX線回折、メスbauer効果測定から明らかであった。斜方晶 GIG はさらに大気中の熱処理により立方晶 GIG に相転移する。この準安定相の斜方晶 GIG は化学分析によれば酸素の一部が欠除した組成、 $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12-\delta}$ で $\delta \approx 1$ 、でありこの一部酸素の欠除が斜方晶 GIG の安定化に寄与していると考えられている。非晶質および斜方晶 GIG 中の Fe の 20% は Fe^{2+} であることも同じく化学分析で明らかになっている。非晶質および斜方晶 GIG の電気抵抗の温度変化の測定では、 Fe_3O_4 の場合と同じように Fe の電子のホッピング($\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$)の停止によると思われる急激な抵抗値の増大を示している。この準安定相の斜方晶 GIG は島田ら⁽³⁸⁾の実験における $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の高圧相(斜方晶系)の存在と対応しているものと考えられる。

4. おわりに

本稿では非晶質複合酸化物の合成を中心として述べた。現在のところ非晶質複合酸化物については非晶質合金のように実用材料としての用途が見出されていないが、結晶化学的、磁氣的、光学的性質について基礎研究が行なわれている。このような研究は高融点複合酸化物の高温における物性を解明する点で非常に役立っていると思われる。今後は非晶質試料片をより多量に作製できるような装置を開発し、あらゆる種類の酸化物系について非晶質化を試み、その物性を精力的に調べることににより材料の開発を旨とする必要がある。

特に本稿で述べたごとく非晶質複合酸化物は結晶化温度が高く安定であり、透明な薄膜状で得られるために、今後の研究しいでは光通信素子などの異方性の小さい性能の優れた磁気光学材料の開発が期待される。

本稿をまとめるに当り種々の有益なるご教示をたまわりました東北大学金属材料研究所 矢島聖使教授、松沢孝男博士に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 「特集・質晶質金属」, 材料科学, **15**(1978), No.3, 4.
- (2) 「特集・非晶質金属の特性」, 日本金属学会会報, **15**(1976), No.3.
- (3) 北川正俊, 河村和孝: 新金属工業, **18**(1973), 271.
- (4) P.Duwez and R.H.Willens: Trans. Met. Soc. AIME, **227**(1963), 362.
- (5) P.T.Sarjeant and R.Roy: J.Amer. Ceram. Soc., **50**(1967), 500.
- (6) Idem; ibid., **52**(1969), 57.
- (7) Idem; J.Appl. Phys., **38**(1967), 4540.
- (8) P.Kantor, A.Revcolevschi and R.Collongues: J.Mater.Sci., **8**(1973), 1359.
- (9) S.Yajima, K.Okamura and T.Shishido: Chem. Letters, (1973), 1331.
- (10) Idem; *Proceedings of the 11th Rare Earth Research Conference*, Vol. II, M.Haschke and H.A.Eick(ed.) United States Atomic Energy Commission Technical Information Center, (1974), 568.
- (11) T.Suzuki and A.M.Anthony: Mater. Res. Bull., **9**(1974), 745.
- (12) S.Yajima, K.Okamura and T.Shishido: Chem. Letters, (1973), 741.
- (13) Idem; ibid., (1974), 1531.
- (14) D.B.Gasson and B.Cockayne: J.Mater.Sci., **5**(1970), 100.
- (15) C.L.Quackenbush and A.G.Kolbeck: Am. Ceram. Soc. Bull., **56**(1977), 789.
- (16) S.Yajima, K.Okamura and T.Shishido: Chem. Letters, (1975), 1227.
- (17) L.E.Topol, D.H.Hengstenberg, M.Blander, R.A.Happe, N.L.Richardson and L.S.Nelson: J.Non-Cryst. Solid., **12**(1973), 377.
- (18) M.Yoshimura, J.Coutures and M.Foex: J.Mater. Sci., **12**(1977), 415.
- (19) H.S.Chen and C.E.Miller: Rev. Sci. Instrum., **41**(1970), 1237.
- (20) T.Shishido, K.Okamura and S.Yajima: J. Mater. Sci., **13**(1978), 1006.
- (21) J.E.Stanworth: J.Soc.Glass Tech., **30**(1946), 56. 土橋正二: ガラスの化学, 講談社, (1972), 15.
- (22) 小見山 亨: 大阪工業技術試験所報告, (1976), No.350.
- (23) G.Yamaguchi and K.Suzuki: Bull. Chem. Soc. Japan, **41**(1968), 93.
- (24) S.Yajima, K.Okamura and T.Shishido: Chem. Letters, (1973), 1327.
- (25) H.Rawson: *Inorganic Glass Forming Systems*, Academic Press, London and New York, (1967).
- (26) S.Yajima, K.Okamura and T.Shishido: Chem. Letters, (1974), 221.
- (27) J.P.Coutures, J.Coutures, G.Benezech and E.Antic, *Proceedings of the 12th Rare Earth Research Conference*, Vol. II, C.E.Lundin (ed.) Denver Research Institute, (1976), 626.
- (28) S.Yajima, K.Okamura and T.Shishido: Chem. Letters, (1974), 545.
- (29) L.G.Van Uitert, W.H.Grodkiewicz and E.F.Dearvorn: J.Amer. Ceram. Soc., **48**(1965), 105.
- (30) T.Manabe and K.Egashira: Mater. Res. Bull., **6**(1971), 1167.
- (31) T.Shishido, K.Okamura and S.Yajima: J.Amer. Ceram. Soc., **61**(1978), 373.
- (32) T.Shishido: J.Mater.Sci., **14**(1979), 823.
- (33) O.Horie, Y.Syono, Y.Nakagawa, A.Ito, K.Okamura and S.Yajima: Solid State Commun., **25**(1978), 423.
- (34) Y. Syono and A. Ito: J. Phys. (France) (Colloque), **40**(1979), C2-115.
- (35) Y. Syono, A. Ito and O. Horie: J. Phys. Soc. Japan, **46**(1979), 793.
- (36) T.Matsuzawa, K.Okamura, T.Shishido and S.Yajima: J. Phys. (France) (Colloque), **40**(1979), C2-149.
- (37) K.J.Standley: *Oxide Magnetic Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1972), 77.
- (38) M.Shimada: Phys.Lett., **37A**(1971), 341.