

ガス浮遊炉によるチタン系酸化物のガラス化と準安定相の創出

宇宙航空研究開発機構 荒井康智、余野建定

Glass and metastable phase processing of titanium oxides by gas levitation furnace

Yasutomo Arai and Jianding Yu

Japan Aerospace Exploration Agency, Tsukuba, Ibaraki 305-8505

E-Mail: arai.yasutomo@jaxa.jp

Abstract: A novel bulk glass of $Ba_xCa_{1-x}Ti_2O_5$ ($0.05 \leq X \leq 1$) was made by an aerodynamic levitation furnace. We observed two intermediate structures during the recrystallization from the amorphous state of the glasses. One is the new intermediate crystal structure which appears in Ca-rich side ($0.05 \leq X \leq 0.3$). This crystal structure proved to be the cubic type structure Fm-3m.

Key words: Glass, Aerodynamic levitation, Intermediate crystal structure

最近、余野らにより強誘電性結晶 $BaTi_2O_5$ のガラスが結晶化温度付近で、巨大な誘電率(10^7)を示すことが報告された¹⁾。この誘電率を示す温度領域では、中間構造として平衡相図上にはない準安定相(α 相)の存在が確認されているが、その結晶構造は解かれていない。このアモルファスの結晶化過程における中間構造の生成は、金属ガラス系やチタン系酸化物 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 等²⁾でも報告されている。これらに共通しているのは、非平衡相から出現する中間構造は、比較的単純な結晶構造を持っている事である。

本研究では、 $BaTi_2O_5$ 系に Ca を添加した、 $Ba_xCa_{1-x}Ti_2O_5$ ($0.05 \leq X \leq 1$) についてガス浮遊炉を利用してガラス化を試みた。これらのガラスから結晶化に伴い α 相結晶構造が生成する組成範囲および α 相以外の中間構造についても探査した。

実験原料は、高純度化学社製 $BaTiO_3$ (99.9%) $CaTiO_3$ (99.9%), TiO_2 (99.99%) を $0.05 \leq X \leq 1$ の組成範囲で秤量し、湿式混合したのち、 800°C で 8 時間

焼結した。この原料を浮遊ガスに乾燥空気を選択し、ガス浮遊炉にて熔融凝固させ、直径約 1.5mm の球状バルクガラスを合成した。合成した試料は室温の X 線構造解析により、ガラスであることを確認した。ここで、 $X=0.05$ 組成のガラスはハローパターンに結晶のピークパターンが乗った結晶化ガラスであった。また、 $CaTi_2O_5$ は、冷却途中でリカレンスして結晶が生成した。

これらのガラス試料について、示差熱分析装置(DTA)で測定した相転移温度の組成依存性を図 1 に示す。ここで、ガラス転移温度(\circ)、結晶化温度(\square)、固相-固相変態温度(\diamond)である。実験条件は、Ar 雰囲気、昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ である。結晶化温度で生成した結晶が他の固相に変態する固相-固相変態温度の組成依存性から、領域 I ($0.8 < X \leq 1$)、領域 II ($0.05 \leq X \leq 0.3$) を定義した。

両領域における結晶化直後の中間構造を調査する為、球状ガラスをマッフル炉(大気雰囲気中)でアニールした。アニール時間は 1 分、領域 I でのアニール温度は 1018 K ($X=1$)、1038 K ($X \neq 1$)。

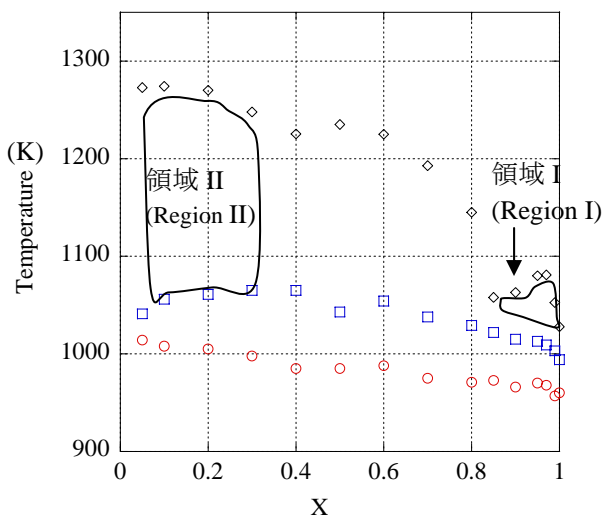


Fig. 1. Phase transition temperatures of amorphous $Ba_xCa_{1-x}Ti_2O_5$ ($0.05 \leq X \leq 1$)

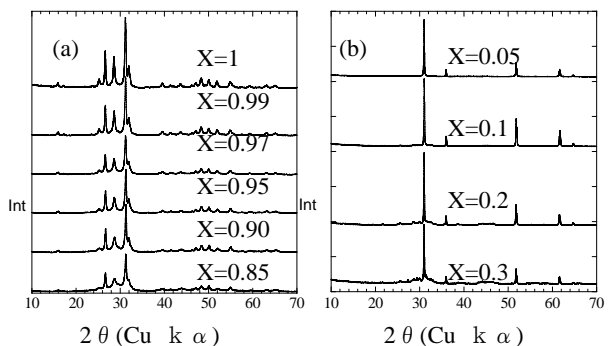


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of annealed a- $Ba_xCa_{1-x}Ti_2O_5$ of (a) region I $0.05 \leq X \leq 0.3$ and (b) region II $0.85 \leq X \leq 1$

また領域 II の組成範囲では全て 1123 K である。各々の温度組成領域においてアニールされた試料

について、室温にて計測した X 線回折パターンを 図 2(a) 領域 I、および(b) 領域 II、に示す。

図 2(a)より、領域 I では全組成で BaTi_2O_5 の α 相が確認された。然しながら、図 2(b)の領域 II は、 α 相、および原料 TiO_2 、 CaTiO_3 、 BaTiO_3 とは結晶構造が異なる新しい中間構造(δ 相)が確認された。図 2(a)より、 α 相のピーク位置の組成依存性は小さいが、Ca 組成を増加させていくと、各々のピーク幅はブロードになる傾向がある。また、DTA の結果(図 1)からは、Ca を 5% 添加した組成において固-固相転移温度が最大になっており、Ba に比較してイオン半径の小さい Ca 添加により α 相の安定性

られる。

以上の結果を纏めると、1. ガス浮遊炉を利用して、 $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_5$ ($0.1 \leq X$)の組成範囲で直径約 1.5mm の球状ガラスの合成に成功した。2. BaTi_2O_5 ガラスの結晶化に伴い生成した α 相は、Ca を 15% 添加した組成まで同様に観測された。3. Ca 組成が 70% から 90% の組成範囲では、ガラスからの結晶化に伴い、空間群が Fm-3m、格子定数が約 4.99 Å の結晶析出が確認された。

参考文献

- 1) Jianding Yu. *et al*, submitted to *Chemistry of materials*
- 2) Y. Yoneda. *et al*, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 83, 275-277 (2003)
- 3) Ganguly, R.*et al*, *Journal of Physics: Condensed Matter* 12, 1683-1689 (2000)

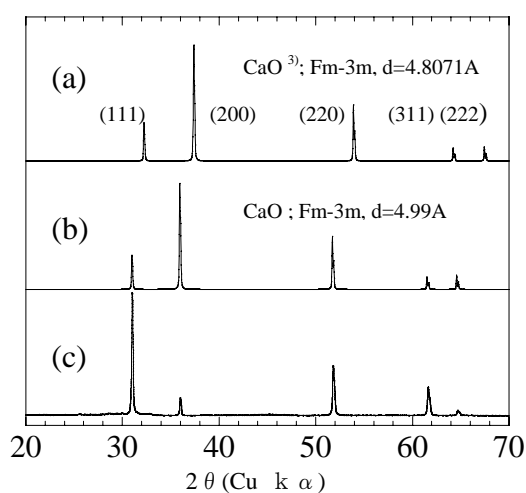


Fig. 3. XRD patterns of (a) CaO crystal, (b) CaO crystal with $d=4.99\text{Å}$ and (c) $\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Ti}_2\text{O}_5$ of fig. 2(b).

が向上している。また、図 2(b)の δ 相ピーク位置も組成に対してほぼ一定であった。

図 3 に、 δ 相(図 2(b)の $X=0.1$ 組成)の X 線回折パターン図 3(c)と、安定相として Rock salt 構造(Fm-3m, 格子定数 $d=4.8071\text{Å}$)を持つ CaO の X 線パターン³⁾ 図 3(a)および(b)は (a)に示した CaO の格子定数を $d=4.99\text{Å}$ へ変更した仮想結晶の X 線回折パターンを示す。

この Rock salt 構造と δ 相の X 線回折パターンは、測定角度範囲内において、ピーク本数が一致しており、図 3(b)に示すように、格子定数を CaO 室温状態の 4.8071Å から約 4.99Å に変化させると、そのピーク位置は、 δ 相のピーク位置と全て一致する。この結果から、領域 II において過冷液体からの結晶化に伴い析出した初晶は、Rock salt 構造(Fm-3m)で格子定数が約 4.99Å を持つ結晶構造であると考え