

解 説

## ペロブスカイト型酸化物の高温熱物性

葉名尻 豊, 佐藤 剛, 松井恒雄

(受取日: 1999年4月1日, 受理日: 1999年7月3日)

### High Temperature Thermophysical Properties of Perovskite-type Oxides

Yutaka Hanajiri, Tsuyoshi Sato, and Tsuneo Matsui

(Received April 10, 1999, Accepted May 21, 1999)

High temperature thermophysical properties of perovskite-type oxides such as specific heat capacity, thermal expansion, phase transition, thermal conductivity and vapor pressures, have been summarized. The recent results on the model calculations of thermal expansion coefficient and the enthalpy of formation, and isotope effect of transition temperature are also given.

#### 1. はじめに

ペロブスカイト型酸化物には、強誘電性や高いイオン導電性などの有用な機能を示すものが多く、古くから研究されている。最近では原子力分野において照射核燃料中に核分裂生成物からなるペロブスカイト型酸化物の析出が認められ、また高レベル放射性廃棄物中の超ウラン元素処理用のセラミック固化体としても有望視される等の理由で多くの研究がなされている。本稿ではペロブスカイト型酸化物の熱物性として高温熱容量、熱膨張、相転移、熱伝導、蒸発などの熱物性に関係した最近の研究成果を紹介する。

ペロブスカイト型酸化物  $ABO_3$  は A と O のイオン半径が同程度で、イオン半径の小さい B が最近接酸素と  $BO_6$  八面体を形成している構造を持っている。ペロブスカイト型酸化物の理想構造 (立方) を Fig.1 に示す。  $BO_6$  八面体同士は頂点の O を共有し、八面体間の空隙位置に A が存在し、12

個の O で囲まれる。

ペロブスカイト型酸化物は  $BO_6$  八面体の傾斜・回転や原子の微小変位などの原因により、結晶の対称性が低下し非立方晶の晶系をとっている場合が多い。歪んだペロブスカイトは、温度の上昇とともに歪みが緩和または消失し、より高い対称性を持つ空間群へと相転移する。

ペロブスカイト構造を持つ結晶の幾何学的歪みを表す量は許容因子  $t$  で定義される<sup>1)</sup>。

$$t \equiv \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

ここで、 $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$  はそれぞれ A イオン (12 配位), B イオン (6 配位),  $O^{2-}$  (6 配位) の半径である。通常、 $t$  の値は 0.75 ~ 1.1 程度であり、立方ペロブスカイトは 1 に近い値を持つ。また  $t$  が 1 からずれるにつれ幾何学的な歪みは次第に大きくなる。

名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻: 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

Department of Quantum Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

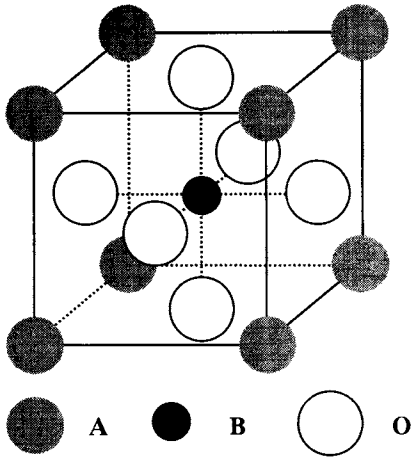


Fig.1 The crystal structure of ideal (cubic) perovskite.

Roth<sup>2)</sup> は  $A^{2+}B^{4+}O_3$  および  $A^{3+}B^{3+}O_3$  化合物の A と B のイオン半径 (Ahrens 半径<sup>3)</sup>)  $R_A$ ,  $R_B$  を用いて室温でのペロブスカイトの晶系および構造を分類した。Fig.2 に示すように  $A^{2+}B^{4+}O_3$  化合物では A, B イオン半径の組み合わせで広範囲にわたってペロブスカイト構造が出現し、また理想構造 (立方晶) を取る場合も多い。一方、Fig.3 から分かるように  $A^{3+}B^{3+}O_3$  化合物がペロブスカイト構造をとる A, B イオンの組み合わせは少なく、また立方晶ではない。これらの分類はペロブスカイトの制約条件 ( $0.75 < t < 1.1$ ) を反映している。

## 2. 高温熱容量

定圧熱容量  $C_p$  の値は種々の各成分の線形和で表わされる。

$$C_p = C_h + C_{anh} + C_d + C_{sch} + C_e + C_m + C_f + \dots \quad (2)$$

ここで、 $C_h$  は格子振動調和項、 $C_{anh}$  は格子振動非調和項、 $C_d$  は膨張項、 $C_{sch}$  はショットキー項 (電子励起項) である。伝導電子項  $C_e$  は低温での寄与が大きいが、高温においても  $LaTiO_3$ ,  $SrNbO_3$ ,  $CaVO_3$  など電子伝導性の高い物質に対しては無視できない。磁気項  $C_m$  は  $PrFeO_3$ ,  $SrCoO_3$ ,  $LaCoO_3$  など磁性体では無視できない。欠陥生成項  $C_f$  は高温になると認められるようになる。

相転移のない温度範囲における高温熱容量は  $C_p = a + bT - c/T^2$  と近似的に書き表すことができる。 $a$  は調和項  $C_h$ ,  $bT$  は非調和項  $C_{anh}$  と膨張項  $C_d$ ,  $-c/T^2$  はショットキー項  $C_{sch}$  と欠陥生成項  $C_f$  に対応する。ペロブスカイト型酸化物では、 $a/J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cong 15R$ ,  $10^3 b/J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cong 5 \sim 15$ ,  $10^{-5} c/J \text{ mol}^{-1} \text{ K} \cong 20$  程度である。

Fig.4 にいくつかのペロブスカイト型酸化物の熱容量曲線を示す<sup>4,8)</sup>。高温での熱容量の値は主に熱膨張および欠陥生成

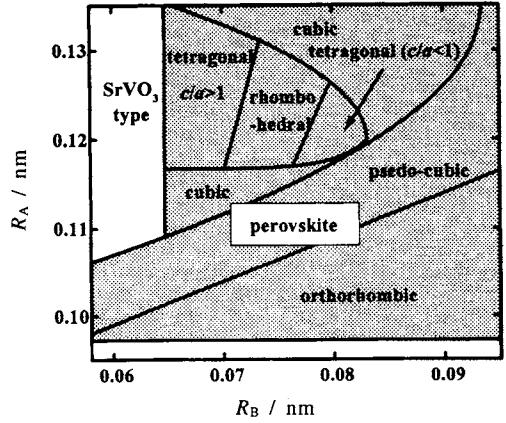


Fig.2 Classification of  $A^{2+}B^{4+}O_3$ -type compounds according to the constituent ionic radius.<sup>2)</sup>

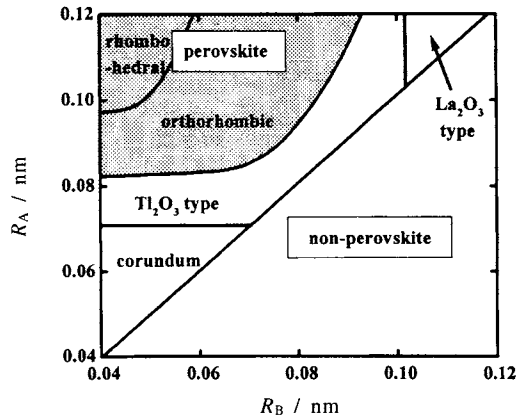


Fig.3 Classification of  $A^{2+}B^{4+}O_3$ -type compounds according to the constituent ionic radius.<sup>2)</sup>

のため、デュロン-プティの値  $C_h = 15R$  を超える。Fig.4 の  $BaZrO_3$  と  $SrTiO_3$  は室温から融点まで立方晶で構造歪みがないため、相転移に伴う熱容量異常は確認されない。デバイ温度以上では熱膨張および欠陥生成のため、 $C_p$  の値は増加する。 $CaTiO_3$  は 1384 K と 1520 K に八面体の傾斜緩和 (または消失) および回転による構造相転移による熱容量異常が見られる<sup>4)</sup>。二回の転移により温度の上昇とともに段階的に対称性の高い構造に変わる。Guyot らは低温側のピークは斜方晶  $Pbnm \leftrightarrow$  斜方晶  $Cmcm$  の二次転移 ( $\lambda$  型) であり、高温側のピークは斜方晶  $\leftrightarrow$  正方晶および正方晶  $\leftrightarrow$  立方晶の転移による熱容量異常が重なっていると結論づけている。変位型誘電体  $PbZrO_3$  の 500 K 付近の熱容量異常は正方晶の  $c$  軸方向の原子変位の消失 (立方晶に転移) に伴う誘電転移である<sup>7)</sup>。一次転移による原子変位が大きいため、

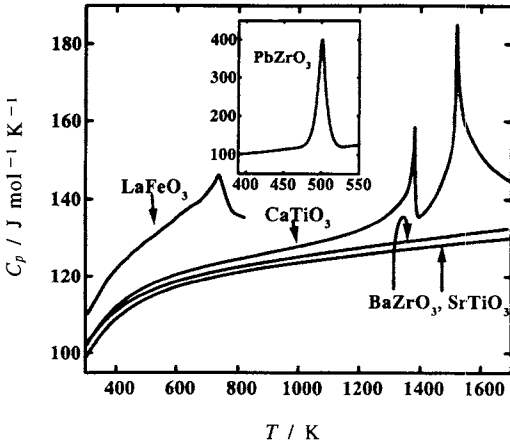


Fig.4 Heat capacity curves of perovskite-type oxides.<sup>4-8)</sup>

転移エンタルピーも大きい。A サイトが希土類  $R^{3+}$  で B サイトが  $Ti^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  のとき、低温で磁性転移する場合が多く、B サイトが  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$  のとき、デバイ温度付近で磁性転移する場合が多い。磁性転移は転移点（ネール温度）で  $\lambda$  型の熱容量異常を示す（二次転移）。ペロブスカイト型酸化物の磁性は B イオンの持つ不対電子の数と電子軌道、 $BO_6$  八面体の対称性、A と O または B と O との共有結合性、B-O-B 結合距離と結合角などによって決定する。Fig.4 には  $LaFeO_3$  の例を示した<sup>8)</sup>。 $RFeO_3$  はネール点以下では希土類の種類によらず反強磁性体であり、強い負の  $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$  超交換相互作用のため転移点は高くなる。ネール点で Fe-O-Fe 結合による構造歪みが緩和され相転移が起きる。

3. 熱膨張

物質の平均熱膨張係数は以下の式で表される。

$$\bar{\alpha}_l = \frac{1}{L(T_1)} \left( \frac{L(T_2) - L(T_1)}{T_2 - T_1} \right)_p, \quad \bar{\alpha}_v = \frac{1}{V(T_1)} \left( \frac{V(T_2) - V(T_1)}{T_2 - T_1} \right)_p \quad (3)$$

また、温度差  $\Delta T = T_2 - T_1$  を 0 に近づけたときの  $\alpha_l$ ,  $\alpha_v$  を微分熱膨張係数（温度の関数）と呼ぶ。

$$\alpha_l = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{\alpha}_l = \frac{1}{L(T_1)} \left( \frac{\partial L(T)}{\partial T} \right)_p, \quad \alpha_v = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{\alpha}_v = \frac{1}{V(T_1)} \left( \frac{\partial V(T)}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

これは熱膨張率の微分でもある。基準温度  $T_1$  は任意の温度にとってもよいが、室温 (298 K) または転移点とする場合が多い。Table 1 に従来報告されているペロブスカイト型酸化物の熱膨張の値<sup>9-14)</sup> を挙げる。

Table 1 The average thermal expansion coefficient ( $\bar{\alpha}$ ) of perovskite-type oxides.<sup>9-14)</sup>

oxides	T / K and symmetry	$10^6 \bar{\alpha}_l / K^{-1}$	$10^6 \bar{\alpha}_v / K^{-1}$
$KTaO_3$	298 - 600 (cubic)	6.8	20.4
$NaNbO_3$	293 - 473 (orthorhombic)	11*	33
$CaTiO_3$	293 - 1173 (orthorhombic)	a	16.8
		b	7.50
		c	14.4
$SrTiO_3$	300 - 2000 (cubic)	10.8	32.3
$PbTiO_3$	300 - 763 (tetragonal)		-16**
	763 - 808 (cubic)		25
$CaZrO_3$	298 - 1675 (orthorhombic)	a	15.1
		b	4.9
		c	10.9
$BaZrO_3$	298 - 1675 (cubic)	7.5	22.7

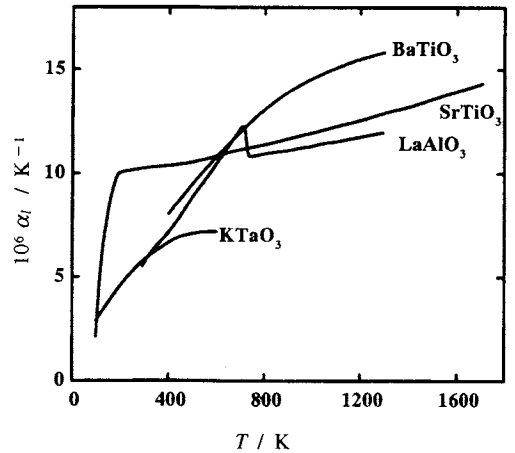


Fig.5 The differential thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ) of perovskite-type oxides.<sup>15,16)</sup>

熱膨張係数は厳密には各温度ごとの長さ（または体積）の変化を表すので、微分熱膨張係数  $\alpha$  で考えなければならぬ。 $\alpha$  は格子振動項、電子項、磁気項、誘電項、空孔生成項から成る。これは熱容量の成分分けと類似している。グリュナイゼンの関係から  $\alpha$  の格子振動成分は  $C_p$  の格子振動成分  $C_l$  にほぼ比例するので熱容量曲線と似た温度依存性を示す。Fig.5 に微分熱膨張係数の温度依存性の例を示す<sup>15,16)</sup>。異方性結晶の場合は各軸の平均の値を示してある。微分熱膨張係数は熱容量曲線に類似してデバイ温度以上で、その変化率が小さくなり、平均熱膨張係数に近づく。 $BaTiO_3$  はデバイ温度 (508 K) 以上でも微分熱膨張係数は大きく増加している。これは格子定数の温度依存関数が正しくなかったためではないかと考えられる。デバイ温度が低い  $KTaO_3$  (449 K) は比較的低温で微分熱膨張係数が一定に近づく。 $SrTiO_3$  は 100 ~ 400 K の温度範囲で熱膨張係数異常を示し

ているが、これは107 Kでの相転移の影響である。500 K以上の熱膨張係数の増加は主に空孔生成項の増大のためである。LaAlO<sub>3</sub>の微分熱膨張係数には構造相転移に基づく熱膨張係数異常が現れている。

近年、稲場と田川<sup>17)</sup>はRuffa<sup>18)</sup>の方法を改良し、ペロブスカイト型酸化物の微分熱膨張係数を推算する方法を提案している。Fig.6に幾つかのペロブスカイト型酸化物の700 Kにおける微分線熱膨張係数の計算値と実験値(室温から1273 Kまでの平均線熱膨張係数)を比較した。異方性物質の微分熱膨張係数は各軸の平均の値である。相関因子が1であり計算法の妥当性を示しているものの、誘電体および磁性体については一致が良くない。これは振動項のみから計算しているからであり、誘電体に対しては誘電項、磁性体に対しては磁気項の寄与を考慮しなければならない。また微分熱膨張係数の温度依存性の計算には相転移や欠陥生成などによる熱膨張異常を考慮しなければならないとしている。

Galasso<sup>19)</sup>はペロブスカイト型酸化物の融点はBサイト元素に依存すると考えた。すなわち、B = Nb, Taのときは低融点、B = Zrのときは高融点であり、B = Ti, Hf, Thのときは融点はそれらの中間となることを報告している。Uitertら<sup>20)</sup>により、多くの物質の平均線熱膨張係数 $\bar{\alpha}_l / ^\circ\text{C}^{-1}$ と融点 $T_m / ^\circ\text{C}$ がほぼ反比例することが経験的に認められている(Fig.7)。ペロブスカイト化合物の平均熱膨張係数(異方性物質の場合は各軸方向の平均の値)と融点の関係は、 $\bar{\alpha}_l T_m = 0.016$ であり、コランダム、イルメナイト、スピネル、ガーネットと同じ部類に入る。岩塩型、CsCl型、螢石型化合物に対しては $\bar{\alpha}_l T_m = 0.027$ の関係となっている。この事実は結晶構造によって融解に達する熱膨張率が決まっていることを意味しており、興味深い。このことは定性的には次のように考えることができる。つまり、固体の熱膨張係数は格子エネルギーに反比例し、格子エネルギーが大きいほど熱膨張は小さい。高融点物質は熱的に安定で格子エネルギーが大きいので、熱膨張係数は小さい。したがって、熱膨張係数と融点には反比例の関係が成立する。

#### 4. 相転移

固体の格子振動が激しくなると、内部歪みを緩和するため対称性の良い結晶構造に変化することが多く、潜熱を伴う一次相転移や潜熱を伴わない二次相転移が生じる。一般に、正方、斜方、単斜など歪んだペロブスカイト型酸化物は温度の上昇に伴い複数回の相転移をして段階的に理想構造に近づくが、転移数や転移温度、転移機構は多様である。Table 2にまとめて示した。

変位型誘電体の相転移温度に対する構成イオンの質量の影響が著しいことが最近報告されている。例えば、PbZrO<sub>3</sub>

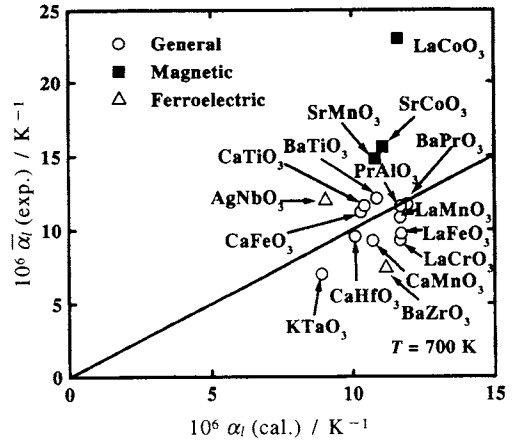


Fig.6 The comparison between experimental and calculated linear thermal expansion coefficients of various perovskite-type oxides.<sup>17)</sup>

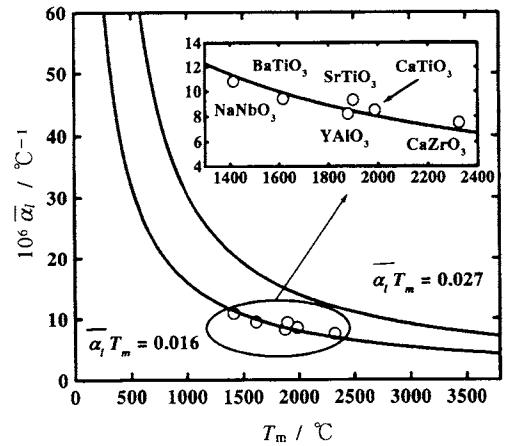


Fig.7 The relation between average linear thermal expansion coefficient ( $\alpha_l$ ) and melting point ( $T_m$ ).<sup>20)</sup>

Table 2 Transition temperature ( $T_t$ ) and the mechanism.

oxides	$T_t$ / K mechanism	ref.
NaNbO <sub>3</sub>	173, 633, 753, 793, 848, 913 F, F, F, S, S, S, S	21)
CaTiO <sub>3</sub>	1384, 1520 S, S	4)
BaCeO <sub>3</sub>	563, 673, 1173 S, S, S	22)
LaCrO <sub>3</sub>	289, 547 M, S	23)
PrAlO <sub>3</sub>	135, 172, 293, 1223 S, S, S, S	24), 25)

(S : Structural, F : Ferroelectric, M : Magnetic)

Table 3 The isotope effect of transition temperature.<sup>26)</sup>

enriched-samples	Atomic Mass (Ba + Ti)	$\delta$ / K
<sup>134</sup> Ba <sup>48</sup> TiO <sub>3</sub>	182.45	+ 27
<sup>138</sup> Ba <sup>46</sup> TiO <sub>3</sub>	183.94	+ 11
<sup>138</sup> Ba <sup>50</sup> TiO <sub>3</sub>	186.44	- 10

Table 4 The relation between Debye temperature ( $\theta_D$ )<sup>30-32)</sup> and melting point ( $T_m$ ).<sup>26)</sup>

oxides	$\theta_D$ / K	$T_m$ / K	$\sqrt{T_m / MV^{2/3}}$ / $K^{1/2} g^{-1/2} m^{-1}$
KTaO <sub>3</sub>	449	1643	73.49
BaTiO <sub>3</sub>	508	1883	83.94
SrTiO <sub>3</sub>	627	2353	110.5
LaAlO <sub>3</sub>	720	2383	111.7

とPbHfO<sub>3</sub>の正方晶(強誘電相) ↔ 立方晶(常誘電相)の転移温度はそれぞれ503 Kと436 Kである。イオン半径がほぼ同じであり質量比が約2であるZr<sup>4+</sup>とHf<sup>4+</sup>は、転移温度が大きく異なった。この現象をイオン質量効果と呼ぶ。日高と岡<sup>26)</sup>は、質量効果のみをより厳密に観測するため、BaTiO<sub>3</sub>の相転移温度に対する同位体効果を誘電率測定により調べた。彼らはBaとTiの同位体を用いた結果、重い同位体を含む試料ほど転移点は低いという結果を得た。Table 3に彼らの結果をまとめた。この表で天然のBaとTiから成るBaTiO<sub>3</sub>の転移点(394 K)からのずれ $\delta$ を示し、27 Kもの差があった。我々の研究室でもPbTiO<sub>3</sub><sup>27)</sup>およびBaTiO<sub>3</sub>のPb, Ti, Baの質量を変えたときの転移点に及ぼす同位体効果を調べている。BaTiO<sub>3</sub>に関しては日高と岡の結果よりも $\delta$ が多少小さいものの、異常に大きな転移点の変化を見出している。また、PbTiO<sub>3</sub>についても研究を行い、通常の古典論で説明できない大きな同位体効果を見出している<sup>27)</sup>。

融解もまた一次相転移の一種である。融解直前には熱容量の急激な増加や熱膨張、誘電率の異常が見られることが多く、融解前駆現象と呼ばれる。これは、融解直前の格子欠陥の急激な増加に基づくものと考えられている。Lindemannの融解理論<sup>28)</sup>によると、固体の融解現象は結晶の格子振動が激しくなり原子の平衡位置からのずれが近接原子間距離に対し一定の割合に達すると起きる。融点はデバイ温度とともに格子振動に関する特性温度として重要であり、それらの間にはLindemannの関係が成り立つ。

$$\theta_D = \frac{h\nu_D}{k} \propto v_m \propto n^{5/6} \sqrt{\frac{T_m}{MV^{2/3}}} \quad (5)$$

ここで $\theta_D$ はデバイ温度、 $\nu_D$ はデバイ振動数の最大値、 $v_m$ は $T=T_m$ (融点)における格子振動数の極限、 $n$ は化学式に含

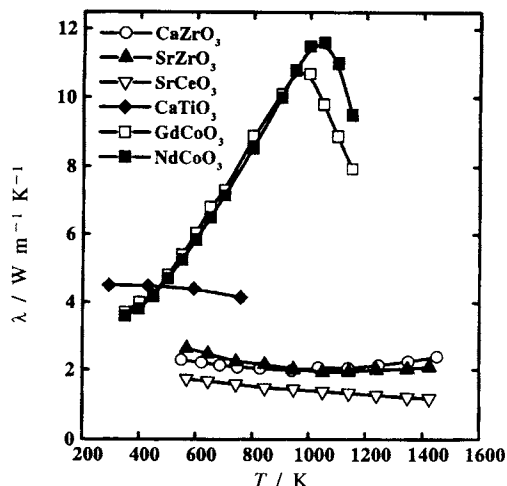


Fig.8 Thermal conductivity of polycrystalline perovskite-type oxides.<sup>33-36)</sup>

まれる原子数 ( $n=5$ ),  $M$ は式量,  $V$ はモル体積(298 K)である。デバイ温度は低温熱容量や弾性定数から求められる。中村<sup>29)</sup>は、ペロブスカイト型酸化物においてもLindemannの関係は成り立つとし、実際にデバイ温度は融点と相関関係にあることがTable 4から分かり、興味深い。

### 5. 熱伝導

高温での熱伝導率 $\lambda$ は熱膨張と同じく、格子振動の非調和項と直接関連する量である。Fig.8に、幾つかのペロブスカイト型酸化物の熱伝導率の温度依存性<sup>34-37)</sup>を示す。多くのペロブスカイト型酸化物は絶縁体で、その熱伝導はフォノンによる伝導であり温度とともに単調減少する(1/T則)。MurtiとKrishnaiah<sup>34,35)</sup>の高温熱伝導率測定(熱拡散率からの計算)の結果では、AZrO<sub>3</sub>(A=Ca, Sr)は高温でごくわずかに増加した。これらの高温熱伝導は、格子振動に基づくフォノンによる伝導だけでなく、光子による伝導(放射)の寄与も存在するとしている(高温ではこれらはイオン伝導体であるので電子による寄与は無視できる)。PillaiとGeorge<sup>36)</sup>は半導体NdCoO<sub>3</sub>の高温熱伝導率 $\lambda$ を測定し、式(6)のように成分ごとに分けて350~1150 Kの温度範囲でFig.9に示す解析を行った。

$$\lambda = \lambda_l + \lambda_e + \lambda_{amb} + \lambda_{ex} \quad (6)$$

ここで、 $\lambda_l$ は格子振動に基づくフォノンによる熱伝導、 $\lambda_e$ は電子による熱伝導、 $\lambda_{amb}$ はambipolar(両極性)による熱伝導、 $\lambda_{ex}$ は励起子による熱伝導である。 $\lambda_l$ は低温で優勢であるのでGerthsenとKettle<sup>37)</sup>の低温熱伝導率の温度依存(1/T則)を外挿し、 $\lambda_e$ はウィーデマン-フランツの法則を

用いて電気伝導度測定結果から、また $\lambda_{amb}$ と $\lambda_{ex}$ は以下の式から計算している。

$$\lambda_{amb} = \sigma T \left( \frac{k}{e} \right)^2 \frac{b}{(1+b)^2} \left( \frac{\Delta E}{kT} + 4 \right)^2 \quad (7)$$

$$\lambda_{ex} = \frac{16}{3} \pi \left( \frac{k}{h} \right)^3 l \mu l^2 \left\{ \left( \frac{\epsilon}{kT} + 2 \right)^2 + 2 \right\} \exp \left( - \frac{\epsilon}{kT} \right) \quad (8)$$

ここで、 $\sigma$ は電気伝導度、 $b$ は正孔と電子の易動度の比、 $\Delta E$ は電気伝導の活性化エネルギー、 $l$ は励起子の平均自由行程、 $\mu$ は励起子の易動度、 $\epsilon$ は励起子の生成エネルギーである。NdCoO<sub>3</sub>の熱伝導度の主な成分が $\lambda_{ex}$ であり、電気伝導度測定から、Co<sup>3+</sup>の $t_{2g}$ - $e_g$ 間のエネルギーギャップが $\epsilon$ と一致し、励起子は $e_g$ 電子が $t_{2g}$ 正孔とカップリングして発生すると結論づけている。

### 6. 蒸発挙動

高温では、固体の格子振動が激しくなり、蒸発の現象が顕著になる。蒸発平衡は固相-気相間の化学平衡であって、蒸気圧測定によって熱力学関数を直ちに求めることができる。Fig.10に幾つかのペロブスカイト型酸化物の蒸気圧の温度依存性を示す。

松井ら<sup>38,39)</sup>は自由度を減らしたBaMO<sub>3</sub>+MO<sub>2</sub> (M=Ce, Zr) 二相共存系からの平衡蒸気圧を高温質量分析計を用いて測定し、生成エンタルピー ( $\Delta_f H^0_{298}$  / kJ mol<sup>-1</sup>) 等の熱力学量を求めている。一方、Aronson<sup>43)</sup>によりPaulingの経験式<sup>44)</sup>を補正し、ペロブスカイト型化合物ABO<sub>3</sub>の複合酸化物に対して成り立つ $\Delta_f H^0_{298}$ の計算式が次のように提案されている。

$$\Delta_f H^0_{298}(ABO_3) = -289.5 [(X_A X_B)^{1/2} - X_O]^2 \quad (9)$$

ここで用いる電気陰性度 ( $X$ ) の値は構成酸化物における生成エンタルピー<sup>45)</sup>から次式にしたがって求めた値である。

$$\Delta_f H^0_{298} = -96.5 \Sigma (X_{cation} - X_O)^2 \quad (10)$$

ここで、 $\Sigma$ は化学式中の陽イオンと酸素イオンの結合数であり、 $X$ は電気陰性度である。 $X_{cation}$ は陽イオンの電気陰性度( $X_A$ または $X_B$ )である。松井<sup>38)</sup>はAronsonの式に基づいてペロブスカイト型酸化物の生成エンタルピーの値の計算を行い、実験値と比較した。Table 5に $\Delta_f H^0_{298}$ の計算値と実験値との比較を示す。かなり良く一致していることが分かる。また、Table 6に松井が整理したM<sup>4+</sup>のイオン半径 $R_M$ と構成成分の二元系酸化物からの生成熱(反応熱) $\Delta_f H$ および許容因子 $t$ との関係を示す。 $t$ の計算および $R_M$ にはShannonの半径<sup>46)</sup>を用いた。ここで $\Delta_f H = \Delta_f H^0_{298}(\text{BaMO}_3) -$

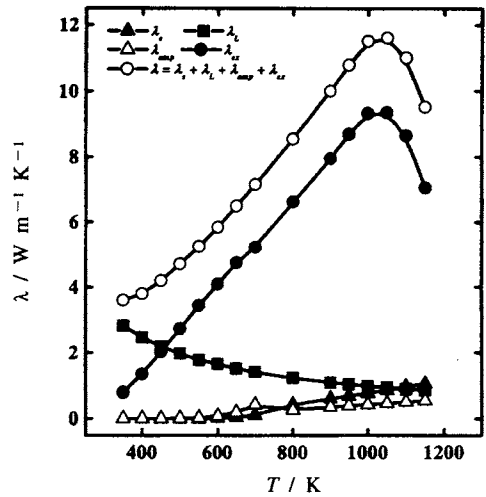


Fig.9 Thermal conductivity of polycrystalline NdCoO<sub>3</sub>.<sup>36)</sup>

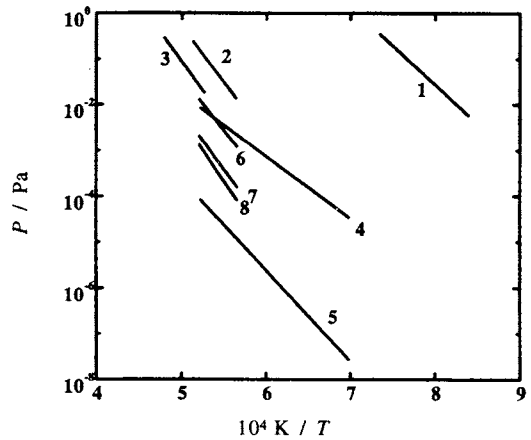


Fig.10 Vapor pressure over perovskite-type oxides.<sup>38-42)</sup>

- 1 : Ba (g) over BaMoO<sub>3</sub> (s)
- 2 : BaO (g) over BaCeO<sub>3</sub> (s) + CeO<sub>2</sub> (s)
- 3 : BaO (g) over BaZrO<sub>3</sub> (s) + ZrO<sub>2</sub> (s)
- 4 : Sr (g) over SrPuO<sub>3</sub> (s) + PuO<sub>2</sub> (s)
- 5 : PuO (g) over SrPuO<sub>3</sub> (s) + PuO<sub>2</sub> (s)
- 6 : BaO (g) over BaUO<sub>3.12</sub> (s)
- 7 : Ba (g) over BaUO<sub>3.12</sub> (s)
- 8 : UO<sub>2</sub> (g) over BaUO<sub>3.12</sub> (s)

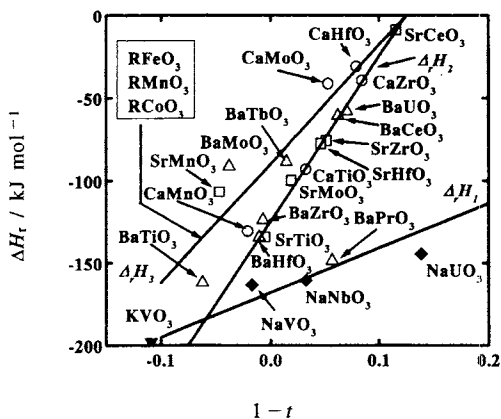
{ $\Delta_f H^0_{298}(\text{BaO}) + \Delta_f H^0_{298}(\text{MO}_2)$ } である。 $R_M$ の増加( $t$ の減少)に伴い、 $\Delta_f H$ は減少することが良く分かる。特にBaMO<sub>3</sub>に関するこの関係はMorss<sup>47)</sup>によって見出され、式(11)で表されている。

**Table 5** The calculated and experimental value<sup>38-40), 45), 49-53)</sup> of the standard enthalpy of formation.

oxides	$\Delta_f H_{298}^0$ cal. /kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H_{298}^0$ exp. /kJ mol <sup>-1</sup>	method
NaUO <sub>3</sub>	-1610	-1490	solution calorimetry
CaZrO <sub>3</sub>	-1786	-1700	electromotive force
BaPuO <sub>3</sub>	-1627	-1656	solution calorimetry
SrPrO <sub>3</sub>	-1609	-1588.4	solution calorimetry
SrPuO <sub>3</sub>	-1685	-1728	vapor pressure
BaCeO <sub>3</sub>	-1749	-1716	vapor pressure
BaTiO <sub>3</sub>	-1643	-1660	estimated
BaMoO <sub>3</sub>	-1397	-1258	vapor pressure
BaThO <sub>3</sub>	-1846	-1800	estimated
BaZrO <sub>3</sub>	-1749	-1747	vapor pressure

**Table 6** The ionic radius ( $R_M$ ) of  $M^{4+}$  and the enthalpy of formation from binary oxides.

oxides	$1-t$	$R_M$ / nm	$\Delta_f H$ / kJ mol <sup>-1</sup>
BaTiO <sub>3</sub>	-0.0621	0.061	-162
BaMoO <sub>3</sub>	-0.0379	0.065	-116
BaZrO <sub>3</sub>	-0.00685	0.072	-96
BaPuO <sub>3</sub>	0.0582	0.086	-80
BaCeO <sub>3</sub>	0.0624	0.087	-74
BaUO <sub>3</sub>	0.0706	0.089	-57
BaThO <sub>3</sub>	0.0904	0.094	-20



**Fig.11** The enthalpy of formation of perovskite-type oxides from binary oxides.<sup>48)</sup>

$$\Delta_f H = 364.93R_M - 373.89 \quad (11)$$

この関係の妥当性は松井<sup>38)</sup>によっても示されており、また横川ら<sup>48)</sup>の $\Delta_f H$ の計算結果Fig.11とも良い一致を示す。

さらに、横川ら<sup>48)</sup>は反応熱 $\Delta_f H$ と許容因子 $t$ との関係を詳細に調べ構成成分酸化物からペロブスカイト型酸化物 $ABO_3$ が生成する際のエンタルピー変化(反応熱) $\Delta_f H$ と許

容因子の1からのずれ $1-t$ が次のような比例関係にあることを見出した。

$$A^1 + B^5 + O_3 : \Delta_f H_1 = -168 + 270(1-t) \quad (12)$$

$$A^2 + B^4 + O_3 : \Delta_f H_2 = -120 + 1000(1-t) \quad (13)$$

$$A^3 + B^3 + O_3 : \Delta_f H_3 = -90 + 720(1-t) \quad (14)$$

ここで、

$$\Delta_f H_1 = \Delta_f H_{298}^0(ABO_3) - 1/2\{\Delta_f H_{298}^0(A_2O) + \Delta_f H_{298}^0(B_2O_5)\}$$

$$\Delta_f H_2 = \Delta_f H_{298}^0(ABO_3) - \{\Delta_f H_{298}^0(AO) + \Delta_f H_{298}^0(BO_2)\}$$

$$\Delta_f H_3 = \Delta_f H_{298}^0(ABO_3) - 1/2\{\Delta_f H_{298}^0(A_2O_3) + \Delta_f H_{298}^0(B_2O_3)\}$$

である。Fig.11に $\Delta_f H$ と $1-t$ の関係を示す<sup>48)</sup>。この関係は結晶学的安定性と熱力学的安定性が等価であることを意味している。つまり、歪んだ構造( $1-t$ が大きい)ほど熱力学的に不安定である。許容因子 $t$ はAイオンを12配位、Bイオンを6配位、 $O^{2-}$ を6配位としてShannonの半径<sup>46)</sup>から導出している。

## 7. おわりに

ペロブスカイト型酸化物の構造は単純であるが、それらに現れる諸物性には興味深いものが多い。しかしながら、物性研究は個々の物質ごとに行われているのが現状で系統的研究は少ない。ペロブスカイト型酸化物の多彩な物性については、本誌の伊藤清氏の解説に詳しく述べてある。ここでは、ペロブスカイト型酸化物の熱物性を中心にまとめた。ペロブスカイト型酸化物には多種多様なペロブスカイト派生構造が確認されており、その種類すべてを把握することは容易ではない。その一部には高温超伝導体やイオン導電体など、興味深い機能材料も含まれている。今回は限られた頁数のため、派生構造の諸物性については割愛した。また現在、著者らの研究室ではペロブスカイト型酸化物の同位体効果および添加物入りペロブスカイト型酸化物の熱容量、熱伝導度、熱膨張率、XAFS構造解析などの研究を行っている。これらについては別の機会にまとめたいと思う。

## 文 献

- 1) J. B. Goodenough and J. M. Longo, Landolt-Bornstein, Mew Series, Group III, Vol. 4a, Springer-Verlag, Berlin, p.126 (1970).
- 2) R. S. Roth, *J. Res. NBS* **58**, 75 (1957).
- 3) L. H. Ahrens, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 155 (1952).
- 4) F. Guyot, P. Richet, Ph. Courtial, and Ph. Gillet, *Phys. Chem. Miner.* **20**, 141 (1993).
- 5) J. P. Coughlin and R. L. Orr, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 530 (1953).

- 6) K. Nagarajan, R. Sara, R. Babu, and C. K. Mathews, *Thermochimica Acta* **90**, 297 (1985).
- 7) S. Sawada and S. Nomura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **6**, 192 (1951).
- 8) S. Stolen, F. Gronvold, H. Brinks, T. Atake, and H. Mori, *J. Chem. Thermodyn.* **30**, 365 (1998).
- 9) G. A. Samara and B. Morosin, *Phys. Rev.* **B8**, 1256 (1973).
- 10) H. D. Megaw, *Mat. Res. Bull.* **6**, 1007 (1971).
- 11) X. Liu and R. C. Liebermann, *Phys. Chem. Miner.* **20**, 171 (1993).
- 12) D. de Ligny and P. Richet, *Phys. Rev.* **B53**, 3013 (1996).
- 13) G. Shirane, S. Hoshino, and K. Suzuki, *Phys. Rev.*, **80**, 1105 (1950).
- 14) M. D. Mathews, E. B. Mirza, and A. C. Momin, *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 305 (1991).
- 15) Y. S. Touloukian and E. H. Buyco, "Thermophysical Properties of Matter," Vol.13, Thermal Expansion of Nonmetallic Solids, Plenum Press (1970).
- 16) D. Taylor, *Br. Ceram. Trans. J.* **84**, 181 (1985).
- 17) H. Inaba and H. Tagawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **106**, 272 (1998).
- 18) A. R. Ruffa, *J. Mater. Sci.* **15**, 2258 (1980).
- 19) F. S. Galasso, Structure, Properties and Preparation of Perovskite Type Compounds, Pergamon Press, Oxford (1969).
- 20) L. G. van Uitert, H. M. O'Bryan, M. E. Lines, H. J. Guggenheim, and G. Zyzdik, *Mat. Res. Bull.* **12**, 261 (1977).
- 21) H. D. Megaw, *Ferroelectrics* **7**, 87 (1974).
- 22) K. S. Knight, *Solid State Ionics* **74**, 109 (1994).
- 23) N. Sakai and Stølen, *J. Chem. Thermodyn.* **27**, 493 (1995).
- 24) R. D. Burbank, *J. Appl. Cryst.* **3**, 112 (1970).
- 25) 水野正雄, 山田豊章, 名古屋工業技術試験所報告 **39**, 4 (1990).
- 26) T. Hidaka and K. Oka, *Phys. Rev.*, **B35**, 8502 (1987).
- 27) H. Shigematsu, T. Futatsugi, and T. Matsui, *Ferroelectrics* (1999) in print.
- 28) F. A. Lindemann, *Physik. Zeits.* **11**, 609 (1910).
- 29) 化学総説 ペロブスカイト関連化合物 日本化学会編 学会出版センター, p.37.
- 30) S. Bourgeal, R. Villar, S. Vieira, and V. A. Trepakov, *Ferroelectrics* **79**, 237 (1988).
- 31) H. Ledbetter, M. Lei, and S. Kim, *Phase Transitions* **23**, 61 (1990).
- 32) P. C. Michael, J. U. Trefny and B. Yarar, *J. Appl. Phys.* **72**, 107 (1992).
- 33) W. J. Buykx, *J. Nucl. Mater.* **107**, 78 (1982).
- 34) P. S. Murti and M. V. Krishnaiah, *Mater. Chem. Phys.* **31**, 347 (1992).
- 35) P. S. Murti and M. V. Krishnaiah, *Mater. Lett.* **11**, 63 (1991).
- 36) C. G. S. Pillai and A. M. George, *Int. J. Thermophys.* **12**, 207 (1991).
- 37) P. Gerthsen and F. Kettle, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1023 (1964).
- 38) T. Matsui, *Thermochimica Acta* **253**, 155 (1995).
- 39) T. Matsui, S. Stølen and H. Yokoi, *J. Nucl. Mater.* **209**, 174 (1994).
- 40) S. Dash, Z. Singh, R. Prasad and D. D. Sood, *J. Nucl. Mater.* **207**, 350 (1993).
- 41) K. Nakajima, Y. Arai, Y. Suzuki and M. Yamawaki, *J. Nucl. Mater.* **248**, 233 (1997).
- 42) M. Yamawaki, J. Huang, K. Yamaguchi, M. Yasumoto, H. Sakurai, and Y. Suzuki, *J. Nucl. Mater.* **231**, 199 (1996) 199.
- 43) S. Aronson, *J. Nucl. Mater.* **107**, 343 (1982).
- 44) ポーリング (小泉正夫訳), 化学結合論, 共立出版 (1962) p.81.
- 45) I. Barin, Thermochemical Data for Pure Substance, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1989).
- 46) R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- 47) L. R. Morss, *J. Less-Common Met.* **93**, 343 (1983).
- 48) H. Yokokawa, T. Kawada, and M. Dokiya, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 152 (1989).
- 49) E. H. P. Cordfunke and W. Ouweltjes, *J. Chem. Thermodyn.* **13**, 187 (1981).
- 50) K. T. Jacob and Y. Waseda, *Thermochimica Acta* **239**, 233 (1994).
- 51) S. Dash, Z. Singh, R. Prasad, and D. D. Sood, *J. Nucl. Mater.* **207**, 350 (1993).
- 52) S. A. Gramsch and L. R. Morss, *J. Chem. Thermodyn.* **27**, 551 (1995).
- 53) K. Nakajima, Y. Arai, Y. Suzuki, and M. Yamawaki, *J. Nucl. Mater.* **248**, 233 (1997).

## 要 旨

ペロブスカイト型酸化物の熱容量, 熱膨張, 熱伝導, 蒸発等の高温熱物性について主としてまとめた。最近では従来の熱物性測定に加えて微分熱膨張係数や生成エンタルピーのモデル計算、さらには転移点に及ぼす同位体効果などの新しい試みも行われつつあり、それらについても示した。