



Title	アパタイト型ケイ酸ネオジム単結晶における非化学量論性
Author(s)	樋口, 幹雄; 小平, 紘平; 中山, 享
Citation	日本結晶成長学会誌, 26(2), 84 https://doi.org/10.19009/jjacg.26.2_84
Issue Date	1999-07-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/73410
Rights	著作権は日本結晶成長学会にある。
Type	proceedings
Note	23pA5
File Information	jacg26.284.pdf



[Instructions for use](#)

23pA5

アパタイト型ケイ酸ネオジム単結晶における非化学量論性

Nonstoichiometry in apatite-type neodymium silicate single crystals

(北大院工)樋口幹雄、小平紘平、(新居浜高専)中山 享

(Graduate School of Engineering, Hokkaido University) M. Higuchi, K. Kodaira

(Niihama National College of Technology) S. Nakayama

Apatite-type neodymium silicate single crystals with various compositions were grown by the floating zone method and their oxide ionic conductivity was measured. Based on macroscopic defects and conductivities of the crystals, the congruent composition was estimated to be around $\text{Nd}_{9.20}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.8}$, which is different from the stoichiometric one.

【はじめに】六方晶アパタイト型構造を有する希土類ケイ酸塩($\text{Ln}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$)は低温で安定化ジルコニアよりも高い導電率を示す酸素イオン伝導体である。我々はNd系に注目して、FZ法により単結晶育成をおこない、導電率の明確な異方性等を明らかにしてきた¹⁾。今回は、異なった原料組成を用いて得られた結晶中の巨視的欠陥と導電率の測定結果をもとに、この化合物の非化学量論性と一致溶解組成について検討した。

【実験】出発原料として Nd_2O_3 および SiO_2 (いずれも3N)を用い、Nd:Si=9.33(化学量論組成), 9.20, 9.05:6の3種類の粉末を調製した。これらを棒状に焼結後、通常FZ法の手法にのっとり単結晶育成をおこなった。育成速度:2-5mm/h;回転数:80rpm;雰囲気: N_2 (2liter/min);育成方位:c軸とした。得られた結晶について、育成方向に対して垂直に切り出し、鏡面研磨の後、偏光顕微鏡観察をおこなった。また、c軸に対して平行方向と垂直方向の導電率を、100-10MHzの周波数範囲での複素インピーダンス解析により求めた。

【結果と考察】育成速度が5mm/hの場合、いずれの組成においても、種付け直後の部分はインクルージョンを含まない良質なものであったが、種付けから約30mmの部分では、Nd9.33においては気泡、Nd9.05においては第2相と考えられるインクルージョンが観察された。一方、Nd9.20においては種付け直後と同様にインクルージョンは見られなかった。また、Nd9.33における気泡は育成速度を2mm/hとすることにより排除できた。図1に、Nd9.33とNd9.20についての導電率の温度依存性を示す。測定用の試料はいずれも種付けから30mmほど離れた部分から採取されたものである。c軸に対して平行方向および垂直方向の導電率はともにNd9.20の方がNd9.33よりも大きく、組成による有意な差が見出された。Nd9.20では構造中にNd欠損とともにより多くの酸素欠陥が生じ、導電率の増大に寄与しているものと予想される。また、Nd9.20は種付け直後の部分も図1に示される導電率とほぼ同様であったのに対して、Nd9.33の育成初期部分は比較的Nd9.20に近い導電率を示した。アパタイト型ケイ酸ネオジムは $\text{Nd}_{9.33-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-1.5x}$ ($x=0-1.5$)で表されるかなり広い固溶領域をもつことが知られている²⁾が、これがどのように溶解するかは明らかになっていない。今回得られた結果から、Nd9.33とNd9.05は育成の進行に伴って組成が変化することに対して、Nd9.20では組成の変化はほとんどないことが示唆される。したがって、アパタイト型ケイ酸ネオジムにおける一致溶解組成は、化学量論組成(Nd9.33)とは異なり、ほぼ $\text{Nd}_{9.20}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.8}$ 近傍にあると予想される。

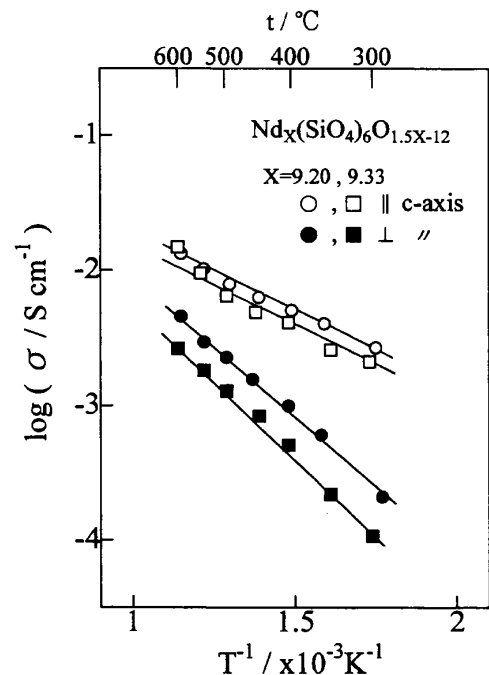
1) S. Nakayama et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, in press.2) N.A. Toropov et al., *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* 7 (1971) 1082.

図1. 導電率の温度依存性