

Al_{2(1-x)}Ga_{2x}TiO₅ の合成および高温における熱膨張異方性の評価

(日大院・総合基) ○越川みづき、藤森裕基

【緒言】

Al₂TiO₅は高温における *a* 軸の負の熱膨張を持ち^[1,2]、非常に興味深い物質の一つである。また、Al₂TiO₅は種々の金属酸化物と固溶体を形成することが知られており、Fe 原子と固溶体を形成した時、負の熱膨張が改善されることが報告されている^[3]。そこで、未だ報告されていない同 13 族原子である Ga 原子との固溶体を合成し、物性の変化を調べることを目的として、研究を行った。

【実験】

Al₂O₃、Ga₂O₃、TiO₂を Al_{2(1-x)}Ga_{2x}TiO₅ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$)の組成に基づいてエタノール中で湿式混合し、ペレット状に成型した。1500°Cで 20 h、空气中で焼結させた。その後、室温 X 線回折(XRD)測定により物質を同定した。また、Ga₂TiO₅、Al_{1.8}Ga_{0.2}TiO₅については高温 XRD 測定を行った。

【結果と考察】

Ga₂TiO₅を合成し、室温 XRD 測定を行った結果、空間群は *Pnma* (No. 62)、室温における格子定数は $a = 0.3611$ nm, $b = 0.9835$ nm, $c = 1.001$ nm であり、文献値^[4]と一致した。高温 XRD 測定より、温度上昇時における *a* 軸の熱膨張率は -2.06×10^{-6} nm K⁻¹ であり、Al₂TiO₅と同様の傾向が見られた。

Al_{2(1-x)}Ga_{2x}TiO₅を合成し、室温 XRD の測定した結果、全ての組成において固溶体が生成していることが確認できた。Ga³⁺は Al³⁺に比べてイオン半径が大きいいため、各固溶体の格子定数は Ga 置換濃度 x に比例して増大することが見出された。

Fig. 1 は Al_{1.8}Ga_{0.2}TiO₅ の高温 XRD 測定の結果を示す。温度上昇に伴いピーク位置のシフトが観測された。Fig. 2 は高温 XRD 測定の結果から算出した格子定数の温度依存性を示す。*b*, *c* 軸は温度上昇に伴い膨張するが、*a* 軸は収縮する。これは Al₂TiO₅および Ga₂TiO₅と同様の傾向である。しかし、*a* 軸の熱膨張係数を計算した結果、Al₂TiO₅は -1.39×10^{-6} nm K⁻¹ なのに対し、Al_{1.8}Ga_{0.2}TiO₅は -0.89×10^{-6} nm K⁻¹ となった。Al₂TiO₅および Ga₂TiO₅と比べて、両者の中間組成の固溶体は *a* 軸の負の熱膨張が改善されることが見出された。

Fig. 3 は 1000°Cでの Al₂TiO₅および Al_{1.8}Ga_{0.2}TiO₅の XRD 測定結果を示す。Al₂TiO₅は 850~1000°Cの温度領域で Al₂O₃と TiO₂に分解するという特性を有している。しかし、Al_{1.8}Ga_{0.2}TiO₅は 1000°Cでの分解が観測されなかった。このことから、Ga 置換によって分解が抑制出来るということが見出された。

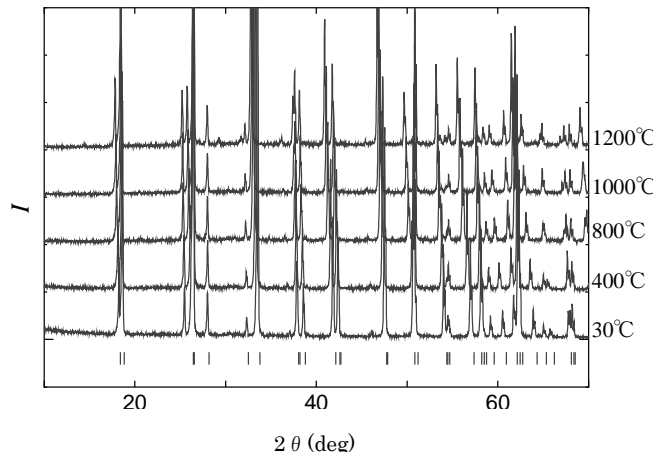


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Al}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{TiO}_5$ at 30, 400, 800, 1000 and 1200°C. | stands for the XRD peaks of Al_2TiO_5 .

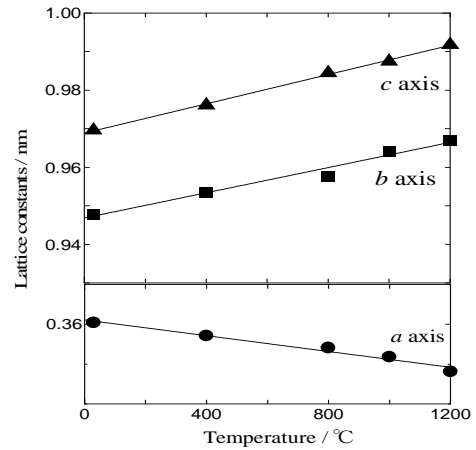


Fig. 2. Temperature dependence of lattice parameters of $\text{Al}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{TiO}_5$ from room temperature to 1200°C.

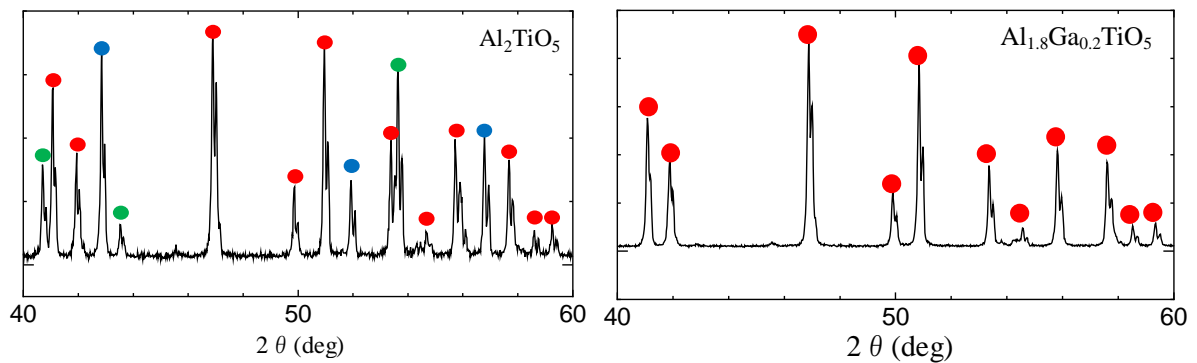


Fig. 3. XRD patterns of Al_2TiO_5 and $\text{Al}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{TiO}_5$ at 1000°C. ●, ● and ● stand for the XRD peaks of Al_2TiO_5 , Al_2O_3 and TiO_2 , respectively.

【参考文献】

- [1] B.Morosin et al. Acta Crystallogr. B28 (1972) 1040.
- [2] A. E. Austin et al. Acta Crystallogr. 6 (1953) 812.
- [3] Y. Nakamura and H. Fujimori (to be published).
- [4] Lejus, Anne M, Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques, 1223-6 (1966).