

解 説

構造と化学結合が織りなす ペロブスカイト型酸化物の新規物性

伊藤 満

(受取日：1999年5月6日，受理日：1999年6月1日)

Evolution of Novel Functions in Perovskite-related Oxides by Controlling Structures and the Chemical Bonds

Mitsuru Itoh

(Received May 6, 1999, Accepted June 1, 1999)

Relationship between physical properties and structure or chemical bond in perovskite-related oxides has been briefly explained. Magnetic interactions are mainly depending on the local structures of B-O-B sequence and the electronic state of transition metal ions can be controlled by tuning the competing A-O and B-O bonds. Origin of the high temperature quantum paraelectricity in perovskite titanate was explained by the repulsion and Coulomb forces between Ti-O bonds. An example of the control of quantum paraelectricity to quantum ferroelectricity in SrTiO₃ was introduced.

Finally, ionic conduction in perovskite-related oxides was briefly reviewed.

1. はじめに

有機合成では試験管の中で化合物の分子量、官能基をほぼ自在に変化させることが出来るのに対し、無機化合物、特に酸化物は地球の生い立ちを考えればわかるようにきわめて長時間の反応時間と温度を必要とする場合が多い。酸化物が実用材料として器・建材に使われるようになったのは人類が火を使いこなすようになった直後であり、19世紀初頭まではこの状況に変化がなかった。19世紀後半から物質分離技術が確立され、周期律表のあらゆる元素が入手可

能になって初めて材料としての焼き物（ファインセラミックス）が登場した。焼き物に構造材料以外の機能が探索されるようになったのは20世紀初頭であり、主に磁鐵鉱、宝石（ルビー、サファイア、ダイアモンド）の天然鉱物の構造と物性発現のメカニズムが理解されるにつれ、サイエンスとして人工鉱物への関心が高まった。

表題のペロブスカイトも19世紀の旧ロシア帝国時代に鉱物学者のПеровски (Perovski) 伯爵が発見した塩基性火成岩の一つであり、もともとの組成は CaTiO₃ である。(ロシア語からはペロブスカイトが正しいが本稿ではすでに広く

東京工業大学応用セラミックス研究所：〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259

Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatuta, Midori, Yokohama 226-8503, Japan

Fig.1 Known Ruddlesdon-Popper phase $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.
Numbers attached to the elements show the n for $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Shaded elements form perovskite ($n = \infty$) only.

受け入れられているペロブスカイトを使用する。) 20世紀初頭に $BaTiO_3$ がペロブスカイト $CaTiO_3$ の誘導体として合成され、その強誘電性が見出されてからは主に通信回路用キヤバシターとして軍事応用の強い要請もあり第2次世界大戦前後に集中して研究され、ペロブスカイト型酸化物への理解が急速に深まった。このようにもともとペロブスカイト型酸化物への関心は、絶縁体(誘電体)としてのものであり、電気を流したり磁性を示す誘導体(きわめて多い)はでき損ないとしてあまり多くの関心を集めなかった。つまり、一昔前の酸化物、特にペロブスカイト型酸化物の研究はいかに電気を流さない(誘電ロスが少ない)物を作るかが中心であった。20世紀も終わりに近い今日になって、極めてバラエティーに富んだ物質群が発見され、現在では電気を流す物質(超伝導体)が固体物理研究の中心的な課題となっている。この状況を数十年前に誰が想像したであろうか。本総説ではこのペロブスカイト型酸化物が示す多様な物性について最近の動向もふまえながら説明を加えた。

まず**Fig.1**を見ていただきたい。この図では、化合物 Ruddlesdon-Poppe 型酸化物群を $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ で表したとき、 n によって、どのような化合物が知られているかを示している。ここで $n=1$ は A_2BO_4 となり、いわゆる K_2NiF_4 型酸化物となるが、高温超伝導体の母構造としてあまりに有名な化合物 La_2CuO_4 がこの構造をとる。またこの表記ではペロブスカイトは $n=\infty$ であらわされる。この中間の化合物は安定化合物として $n=2, 3, 4$ のみが通常の固相法で合成できる。**Fig.1** に示したように単独で B- サイトに入つて $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ 化合物を作るのは極めて限られている。なお、B- サイトを複合化すればより多くの化合物が合成できることが知られており、これについては成書¹⁾ を参考にされたい。Ruddlesdon-Popper 型酸化物以外では Aurivillius 相、Dion-Jacobson 型相が層状ペロブスカイト型酸化物として位置する。

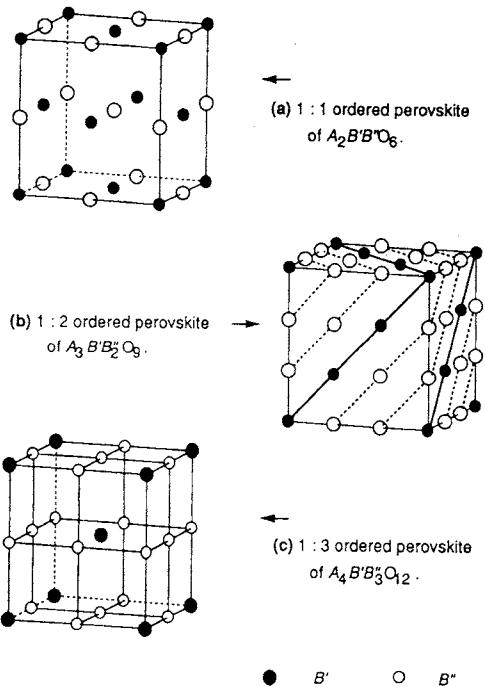


Fig.2 B-site cation arrangements in the ordered perovskites. (a) 1:1 ordered perovskite, (b) 1:2 ordered perovskite, (c) 1:3 ordered perovskite. Oxygen atoms are not shown in this figure.

Fig.2はペロブスカイト型構造でBサイトイオンの規則配列の様子を示したもので、これまでには1:1型、1:2型、1:3型のみが知られている。なお1:3型はB-サイトにSb⁵⁺を含むSr₄NaSb₃O₁₂が知られている。1:1型および1:2型規則ペロブスカイト型構造では111方向から見るとB'-AO₃-B"-AO₃およびB'-AO₃-B'-AO₃-B"-AO₃の積み重ねとなり、1:1規則ペロブスカイトA₂B'B''O₆(AB'_{0.5}B''_{0.5}O₃)ではB' と B'' のみに着目すれば岩塩型配列をとるため、理想的な場合には面心格子となり空間群はFm3mとなる。この場合のX線回折パターンは空間群Pm3m単純ペロブスカイトの回折パターンにB'B''が形成する岩塩型構造の回折パターンが重畠するのみで、容易に規則構造の形成が認識できる。なお、この規則型構造を形成する際の格子エネルギーの安定は300 kJ mol⁻¹程度であり、規則配列を作るか不規則配列を作るかは他の安定相との相対的な自由エネルギーの兼ね合いで決まる。このB-サイトの規則度の制御は熱処理により変化できる系もある(例えばBa₃MgTa₂O₉など)。なおA-サイトを1:1に複合化しても規則配列する例は極めて希で、AサイトとBサイトが同時に規則配列する(Na,La)(Mg,W)O₃以外ではA-サイト欠損型ペロブスカイ

ト $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ と $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ でのみ空孔と La イオンが c 軸方向に規則的に配列する。

2. 構造について

前述のようにペロブスカイト関連構造は A, B, O イオンからなり、この構造が出現するか、他の構造が出現するかは A, B, O 三種類の相対的イオンの大きさ（イオン半径）に依存する。ペロブスカイト型酸化物では A- サイトは 12 配位、B- サイトは 6 配位をとるため、ペロブスカイト型構造をとるためにには交互に積み重なった AO, BO₂ 層のサイズに依存することになる。これを定量的な尺度として表したのがトレランスマスクターであり、これは次式で表される。

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

ここで r_A, r_B, r_O はそれぞれ A, B, O イオンのそれぞれの位置でのイオン半径である。通常ペロブスカイト型酸化物は $t = 1.05 \sim 0.90$ 前後で出現し、理想的なペロブスカイト型構造は $t = 1$ で実現される。イオン半径については Shannon²⁾ が色々な化合物の格子定数を系統的に解析することによりイオン半径表を作成しており、これを用いるのが一般的である。なおこの Shannon のイオン半径を用いると、理想的なペロブスカイトは SrTiO_3 (空間群 $Pm3m$) ($t = 1.00$) と SrRuO_3 ($t = 1.00$) ぐらいであり、現実には SrTiO_3 は低温で R_{25} モード (ゾーン境界モード) のソフト化による相転移を起こし 105 K 以下で正方晶となる。また SrRuO_3 は斜方晶 $Pnma$ であり、純粋な剛体球モデルでは正確な構造の描像が困難であることを示している。しかし、トレランスマスクターは構造を系統的に理解するのには威力を發揮し、例えば $t > 1$ では BO_6 八面体が面共有した六方晶構造を、 $t < 1$ では BO_6 八面体が tilt して歪んだ菱面体晶、斜方晶となることが多い。なお t が小さくなりすぎると、パイロクロアやイルメナイト型構造が出現する。 LiNbO_3 や LiTaO_3 はよく“ペロブスカイト型関連構造のイルメナイト”と表現されるが、実際はイルメナイト型構造はコランダム (α - Al_2O_3) 型の派生であると言った方がよく、もはやペロブスカイトとは似ても似つかぬ構造となり BO_6 八面体をもつという以外では関連構造といういふのは間違いである。なおトレランスマスクターは Ruddlesdon-Popper 型酸化物にも当てはめられるが、この場合、この構造に適合させた Poix のトレランスマスクター³⁾ を使用する。なお SrTiO_3 をはじめとする多くのペロブスカイト関連酸化物は構造相転移を起こすが、これらの多くは AO 層と BO₂ 層の熱膨張率の差（さらに詳しくいえば A-O と B-O の化学結合の差）による構造不安定化が原因である。

SrTiO_3 のように室温では $t = 1$ の化合物も低温になるにしたがって化学結合（特に Ti-O）の変化が顕著に出し、Sr-O と Ti-O 間の共有結合性の差のため、AO 層と BO₂ 層の膨張・収縮が顕著になった時点で構造相転移する。なお、ここでは詳しい結果には言及しないが、イオン置換効果について簡単に述べたい。ペロブスカイト型関連酸化物では極めて多くの系で A- サイトあるいは B- サイトが純粋に一種類のみの組み合わせでしか生成しない系は極めて希で、大半の化合物が元素置換による複合化を受け入れることが出来る。ここで強調したいのは、過去数十年来主に物理関係の研究者を中心に置換効果に関する勘違いが生き続けていることである。 BaTiO_3 での Ti-O 間距離は $t > 1$ のため無理矢理引き伸ばされ、 SrTiO_3 の 1.953 Å よりもかなり大きい。しかし理想的なペロブスカイト SrTiO_3 の A サイトの Sr を Ca で置換すると格子定数（格子体積）は小さくなるが、Ti-O 距離は a_p から予想される平均イオン間距離 ($a_p/2$) 1.912 Å よりもかなり大きい。これはペロブスカイト型構造の枠組みの中で（A- サイト 12 配位、B- サイト 6 配位） $t = 1$ を境にして $t < 1$ ではイオン間の反発力（単範囲力）が $t > 1$ ではクーロン力（長距離力）が支配的となり、 $t < 1$ では Ti⁴⁺ と O²⁻ イオン間の反発ポテンシャルを緩和するために TiO₆ 八面体が tilt すると考えられる。 SrTiO_3 と CaTiO_3 ⁴⁾ はともに低温で誘電率が一定となる量子常誘電性を示す。

Ru 系ペロブスカイトを例にあげて構造変化と磁性との相関を検討する。 SrRuO_3 は $t = 1$ でありながら構造的には斜方晶 $Pnma$ に歪むバンド強磁性を示すペロブスカイトである。この物質は二重交換系ペロブスカイト Mn 系酸化物と対比して 1950 年代以降極めて多くの研究が行われてきた。Ru ペロブスカイトは A- サイトが Sr でも Ca でも生成するが Ca 系は漸近的キュリー温度 T_c が -140 K の常磁性体、 SrRuO_3 は T_c が 160 K の強磁性体である。Sr を Ca で置換すると T_c は急速に低下し、Curie-Weiss 式における T_0 はマイナスとなる。この系の強磁性の発現の原因是不明で、（一般的にはバンド強磁性で理解されるが）多くの研究が Ru-O の結合を変化させるとという意味で A- サイトイオンのイオン半径を変化させる実験が行われてきた。しかし、この種の実験では Ti 系と同様に A- サイトイオンの大きさを $t \leq 1$ の領域で複合化により変化させると、Ru-O イオン間距離を大きく変化させず、Ru-O-Ru 結合角度を主に変化させることになる。つまり RuO₆ 八面体は tilt により A- サイトイオンの収縮を緩和している。Fig.3 は A- サイトを複合化した Ru 系ペロブスカイトの Ru-O-Ru 角度と T_c あるいは T_0 の関係を示している⁵⁾。Ru-O 距離は各種イオン置換により大きく変化せず、一方 Ru-O-Ru 角度は系統的に変化する。さらに Sr を含む系と含まない系では異なる T_c , T_0 を与えることが明らかである。この実験は二つの意味で重要である。まず

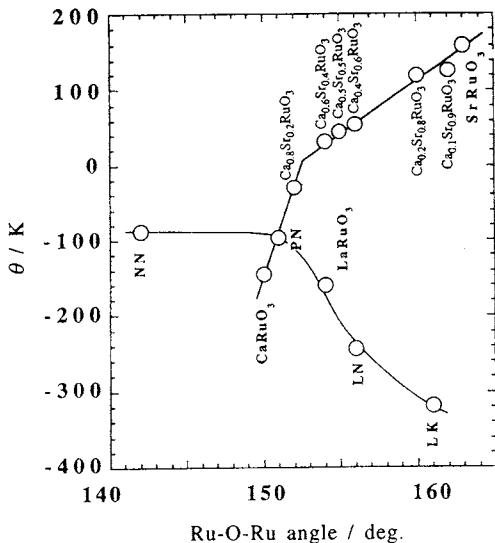


Fig.3 Bonding angle dependence of Weiss temperature or Curie temperature for ruthenium perovskites. NN, PN, LN, and LK represents $(\text{Nd},\text{Na})\text{RuO}_3$, $(\text{Pr},\text{Na})\text{RuO}_3$, $(\text{La},\text{Na})\text{RuO}_3$, $(\text{La},\text{K})\text{RuO}_3$, respectively.

はRu-O距離はA-サイト置換によりあまり変化できないこと、次はRu-O-Ru角度と T_c 。 T_c は一定の関係を保っていることである。後者は酸素を介したRuイオン間の交換相互作用がRu-O-Ruに依存することからも納得できるが、Srを含む系と含まない系では別の関係にあることは、Srの共有結合性に依存する第三のファクターがあると考えるのも無理はない。いずれにしても本稿で扱う系以外の化合物群でも同じような状況が実現されていると考えられる。

3. 各 論

3.1 磁性

酸化物中の磁性についてはJ.B.Goodenoughによる成書⁶⁾に詳しく説明がなされているので詳細は省略する。本書はもう既に古典的な教科書となりつつあるが、入門書としては最適で、一部のupdateすべき点を除いて系統的にまとめられている。ペロブスカイト型酸化物に関しては記述が豊富で新規物質、既知物質の磁気的性質を推定するのにFig.4のような交換相互作用マップを利用すると良い。単純なペロブスカイト型酸化物については全ての系について磁気的性質が解明されていると言ってもよく、最近の話題はMn系、Co系酸化物の二重交換による強磁性発現のメカニズム解明と巨大磁気抵抗効果に移っている。これについてはかなりの数の総説が書かれているのでこれらを参考にしてい

Case	Outer-Electron Configuration	Correlation Superexchange		Delocalization Superexchange		Sum	Strength (Oxides)
		$p\sigma$	$p\pi$	$p\sigma$	$p\pi$		
#1	d^5	strong	weak	strong	weak	↑↓	~750 K
#2	d^3	weak to moderate	weak	—	weak	↑↓	≤300 K
#3	d^5	moderate	weak	moderate	weak	↑↓	~400 K

Case	Outer-Electron Configuration	Delocalization Superexchange			Correlation Superexchange			Sum
		$t_{2g} t_{2g}$	$e_g e_g$	$t_{2g} e_g$	via s	via $p\sigma, p\pi$	via $p\sigma, p\pi$	
#1	d^5	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓ and ↑↓ ~50 K
#2	d^3	↑↓	[↑↓]	—	↑↓	[↑↓]	[↑↓]	↑↓ and ↑↓ ~50 K
#3	d^3	↑↓	[↑↓]	[↑↓]	↑↓	[↑↓]	[↑↓]	↑↓ and ↑↓ ~100 K
#4	d^8	—	[↑↓]	↑↓	↑↓	—	↑↓	↑↓ and ↑↓ ~50 K

Fig.4 180°(a) and 90°(b) cation-anion-cation interactions among cations in perovskite.

ただきたい。本節ではフランスCNRSのDemazeauらのグループによって系統的に行われたエレガントで興味深い結果を紹介したい。Fig.5は K_2NiF_4 型酸化物でB-サイトを交互に1:1で規則配列させたイオン配列を示している。 K_2NiF_4 型酸化物の特徴はc軸方向に見ると $\text{AO}-\text{BO}_2-\text{AO}-\text{AO}-\text{BO}_2-\text{AO}-\text{AO}-\text{BO}_2$ のように ABO_3 ペロブスカイトの配列 $\text{AO}-\text{BO}_2-\text{AO}$ の中にAO層を一枚挿入した構造をとっていることである。つまり、c軸方向とa軸方向では相互作用が全く異なっていて極めて異方性の高い構造をとる。Demazeauらはこの二次元性の高い構造を利用して酸素を介した磁性イオン間の超交換相互作用の大きさを吟味している⁷⁾。Fig.6からわかるように K_2NiF_4 型酸化物ではB-サイトが1:1に規則配列すると、磁性イオン間の酸素を介し

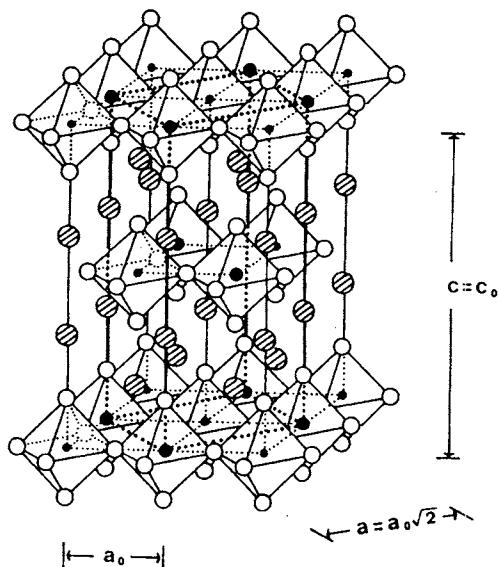


Fig.5 K_2NiF_4 -type structure with 1:1 ordered superlattice in the B-site.

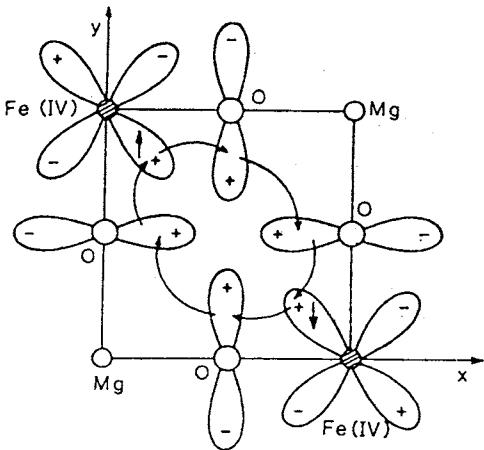


Fig.6 Magnetic supersuperexchange couplings between iron (IV) t_{2g} orbitals involving two nearest neighboring oxygen atoms in $LaSrMg_0 \cdot _5Fe_0 \cdot _5O_4$.

た超交換相互作用は、二つの酸素の p_π を介したものが支配的となる。Fig.7 には B- サイトが 1:1 に規則配列した K_2NiF_4 型構造中での B- サイトイオンの環境を抜き出して いる。この図からわかるように 1:1 に規則配列した K_2NiF_4 型構造は BO_6 八面体の頂点酸素は c 軸方向では A イオンにより c 面内では B イオンと配位される。したがって、B サイトに遷移金属である M イオンと非遷移金属である M' イオ

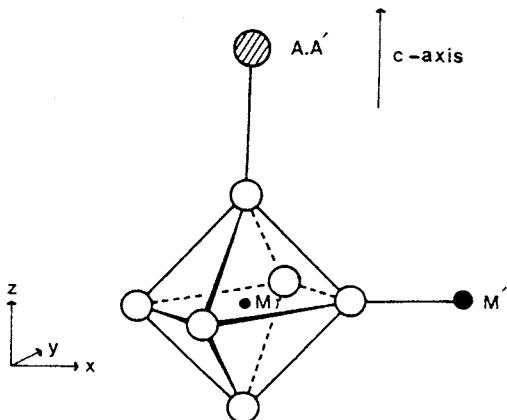


Fig.7 Environmental structural octahedron (MO_6) in the K_2NiF_4 structure.

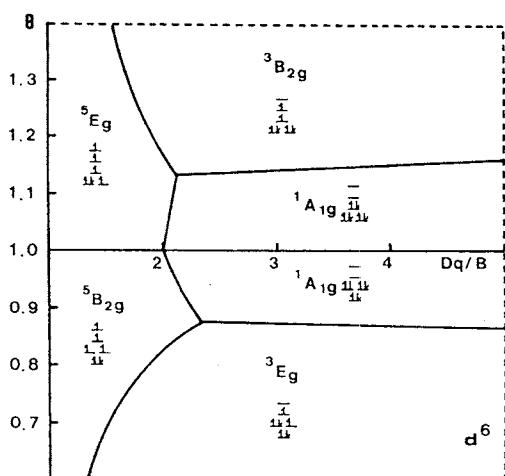


Fig.8 Ground state domains for a d^6 electronic configuration as a function of elongation (or compression) parameter θ and field-Racah parameter ratio (Dq/B) { $q = (M-O)_z/(M-O)_{x,y}$ }.

ンを含む場合、A サイトイオンと M' イオンの組み合わせの変化で M イオンが生じる結晶場を ドラスティックに変化させることが出来る。これが K_2NiF_4 型の特徴を最大限に活かした化学結合効果であり、high-spin $Fe^{4+}(t_{2g}^3e_g^1)$, low-spin $Co^{3+}(t_{2g}^6)$ をはじめとするいくつかの第一遷移金属イオンの spin 制御に成功している。Fig.8 は Demazeau らによって計算された d^6 配置のイオンの結晶場強度と八面体の歪み、 c 軸方向の B- サイトイオンと酸素距離 $d_{M-O/c}$ と a 軸方向の B- サイトイオンと酸素距離 $d_{M-O/a}$ の比 $\theta = d_{M-O/a}/d_{M-O/c}$ の関係を示している。なおこの図は田辺・菅野ら⁸⁾による

結晶場の計算結果をもとに導き出したものである。この図によれば、 Fe^{4+} イオンの高スピン状態 t_{1g} と低スピン状態 t_{2g}^3 は FeO_6 八面体の歪みが1.12前後でクロスオーバーを起こすことになる。実際 $\text{SrFe}^{4+}\text{O}_3$ は低スピンをとるが、 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ では $x=0$ に外挿した、鉄の磁気モーメントは高スピン ($\mu=3.373\mu_B$) となる。これは $\text{Co}^{4+}(t_{2g}^3)\text{-O}$ と $\text{Fe}^{4+}\text{-O}$ が競合し、より共有結合性が強い $\text{Co}^{4+}(t_{2g}^3)\text{-O}$ のため相対的にイオン性が増した Fe^{4+} 位置での結晶場は弱くな

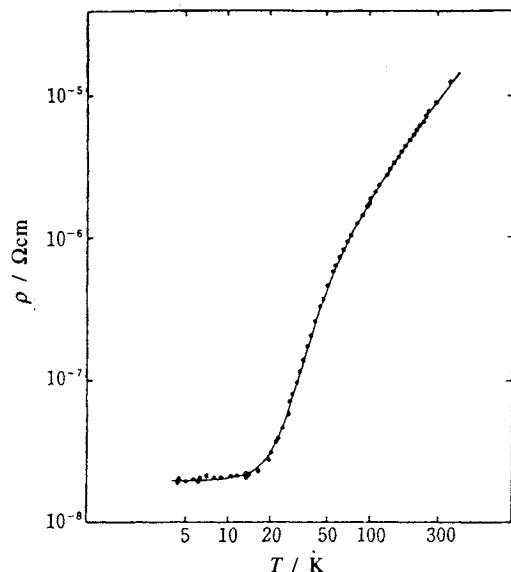


Fig.9 Temperature dependence of resistivity for single crystalline ReO_3 .

り、 Fe^{4+} は高スピン状態をとると考えられる。このスピンクロスオーバーは三次元的構造よりも Fig.5 に示した二次元的な構造で顕著となり、特に、B-サイトで規則配列した構造でこの制御は非常に容易となる。B-サイトで Mg^{2+} と Fe^{4+} が規則配列する場合、 O_2p_π を介した Fe^{4+} の t_{2g}^3 の軌道の間の superexchange coupling はその対称性から反強磁性的となる。メスバウアースペクトルと磁化率測定の結果はこれを支持している。このほかに Demazeau らのグループにより $\text{Mn}^{3+}(\text{d}^4)$, $\text{Fe}^{4+}(\text{d}^4)$, $\text{Co}^{3+}(\text{d}^6)$, $\text{Co}^{4+}(\text{d}^5)$, Ni^{3+} (d^6) の電子状態の制御が系統的に調べられている。

3.2 電子伝導性

酸化物の中でも最高の電子伝導度を示すのがA-サイト完全欠損型 ReO_3 である。Fig.9 は ReO_3 単結晶の電気伝導度の温度依存性を示す⁹⁾。 $\text{Re}^{6+}(\text{5d}^1)$ の d 軌道は t_{2g} と e_g にわかれ、一方酸素イオンの s および p 軌道は p_π と sp^3 混成軌道に分かれ、 Re^{6+} イオンの e_g 軌道は6個の酸素の sp^3 と σ 結合し、結合性 σ 準位と反結合性 σ^* 準位をつくる。 Re^{6+} イオンの3個の t_{2g} 軌道は3個の酸素の p_π 軌道と π 結合し、結合性 π 準位と反結合性 π^* 準位をつくり、残りの3個の p_π 軌道は非結合性準位をつくる。 ReO_3 1分子当たりの電子数は25個であり、下の準位からつめていくと反結合性 π^* 準位は $1/6$ だけ満たされる。 ReO_3 の高い電子伝導性は π^* 準位内にフェルミ準位が来ることと、A-サイトイオンの B-O-B π 結合への perturbation がないためである（後述）。このように遷移金属ペロブスカイト型酸化物では d 軌道と酸素の π および σ 結合の重なり積分が重要であることが直観的にわかる。 π 結合による重なり積分 ($\Delta\pi_{cac}$) と σ 結合による重なり積分 ($\Delta\sigma_{cac}$) がともに重なり積分 (Δ_c) より小さい場合 ($\Delta\sigma_{cac} < \Delta\pi_{cac} < \Delta_c$) には t_{2g} および e_g 準位は局在化する。遷

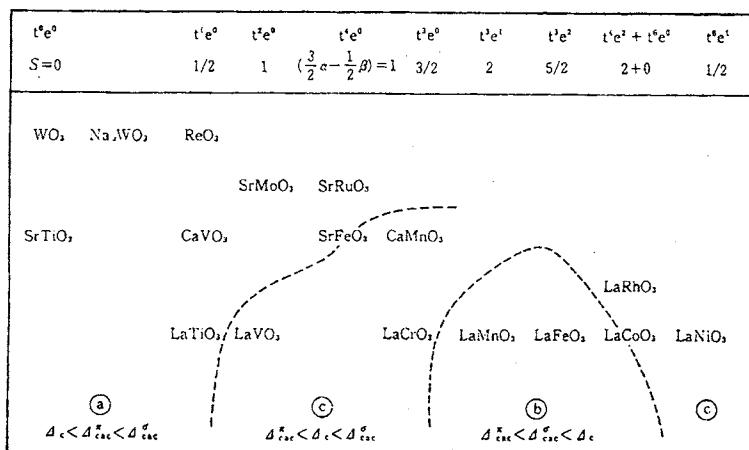


Fig.10 Localized or itinerant electron map for perovskites.

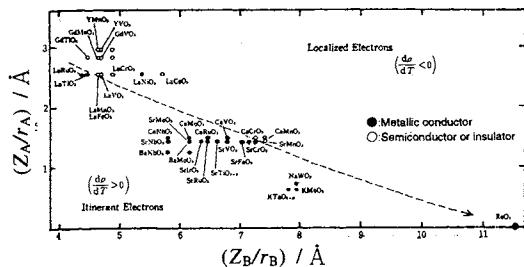


Fig.11 Discrimination between localized and itinerant states of electrons in perovskites.

移金属イオンがd電子を2個以上含む場合、intra-atomic exchangeとフント則より t_{2g} および e_g 準位がエネルギーの異なった二つのスピン状態に分離する。この α 、 β 準位間のエネルギー差は Δ_{ex} で表される。遷移金属イオンを含むペロブスカイト型酸化物の電子配置と電気的磁気的性質は三つに分類される。① $\Delta_c < \Delta^{\pi}_{\text{cac}} < \Delta^{\sigma}_{\text{cac}}$ 、② $\Delta^{\pi}_{\text{cac}} < \Delta^{\sigma}_{\text{cac}} < \Delta_c$ 、③ $\Delta^{\pi}_{\text{cac}} < \Delta_c < \Delta^{\sigma}_{\text{cac}}$ 。①は $\pi^*(t_{2g}^*)$ と $\sigma^*(e_g^*)$ がともに非局在化しており、金属的伝導を示す。②は t_{2g}^* と e_g^* 準位がともに局在化しており、半導体あるいは絶縁体的な電気伝導を示す。③は t_{2g}^* と e_g^* 準位が α および β 準位に分かれ局在化した t_{2g}^* 準位の副準位と局在化した副準位が共存する¹⁰⁾。

以上がGoodenoughによる酸化物の分類であるが、この重なり積分で分類するとFig.10のように遷移金属酸化物は分類される。一見整理されているようでも直観的にはわかりにくい。中村らはこれをイオンの觀点からクーロンポテンシャルにより分類した¹¹⁾。Fig.11に示すように電子が局在するか遍歴するかはA、Bイオンのクーロンポテンシャルで説明される。Fig.11に示すようにB-O間の σ および π 結合の形とA-イオンの相対的位置を考慮すればB-O共有結合を阻害するのはA-サイトのクーロン力であり、SrCrO₃とCaCrO₃がそれぞれ金属と半導体となるのはCaの小さなイオン半径に基づく大きなクーロンポテンシャルにより t_{2g}^* 軌道中の電子がCaの方により強く引きつけられてCr-O結合が弱くなると考えられる。このように、Goodenoughおよび中村の説明では極めて定性的ではあるが、金属酸化物の物性を垣間みることが出来る。しかしこれらのモデルでは結晶構造まで加味した微細な電子構造の描像は難しい。最近話題となっている遷移金属酸化物のM-I転移はむしろバンド幅や電荷移動ギャップを問題とすることが多く、バンド計算も有力な電子構造解析手段となっている。いずれにしても材料設計の立場からは構造と電子配置をイメージしながらのバンド描像が頭の中で必要である。なお一例として4d遷移金属であるLaRh³⁺O₃¹²⁾について述べておき

たい。結晶場理論では4d遷移金属の結晶場分裂は3dに比較して大きく、したがってRh³⁺中の6つの4d電子は t_{2g} 軌道に配置されるため、 t_{2g} 軌道は満杯となり絶縁体となる。したがってLaをアルカリ土類Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺で置換すれば、ホールが導入され金属的になるはずである。またこれらの置換により局在磁気モーメントも現れる。いずれの系の局在磁気モーメントも置換量から計算される値と一致し、ホール伝導体となる。なおK₂NiF₄型のLa_{1-x}Sr_{1+x}RhO₄¹³⁾では $0 \leq x \leq 1$ で固溶体が生成するが金属伝導性はあらわれない。隣の元素RuはK₂NiF₄型で超伝導を示す。5d遷移金属Irは、常圧ではペロブスカイトSrIrO₃を生成せず六方晶となる。しかし超高压下で合成すると立方晶ペロブスカイトが得られる。このK₂NiF₄型酸化物Sr₂IrO₄は常圧で得られるが、Srの置換によるキャリアドープは不可能であり、唯一置換が可能なのは同族のCa、Baであるが、磁気的性質の変化はSr₂IrO₄¹⁴⁾のそれと比較して、全くない。

3.3 誘電性

3.3.1 量子常誘電体と量子強誘電性

量子常誘電体とは、本来強誘電体となるべき酸化物が量子効果のために強誘電体へと転移できず、常誘電状態が絶対0 Kまで持ちこされる状態を言う。ここで高温量子常誘電体の説明にはいる前に、これまで知られている量子常誘電体について説明する。多くの教科書で既に取り上げられているように、量子常誘電体としてはSrTiO₃とKTaO₃が知られていた。ここでSrTiO₃について、これまでの文献に基づいて簡単な説明を加えたい。SrTiO₃は3 K以下で誘電率は一定となっており、強誘電体へとは転移しない。この物質の高温からのCurie-Weiss式

$$\epsilon = \frac{C}{(T - T_0)} \quad (2)$$

によるフィッティングでは $T_0 = 38$ Kが得られる。低温になるとともにCurie-Weiss式により誘電率は説明されず、近年いくつかのモデルに基づいて解釈が試みられている。さらにソフトモード理論によって種々の解釈が行われている。誘電特性の量子効果を理解するためにソフトフォノン周波数の温度効果を量子統計力学にしたがって再検討することが必要である。

ゾーン中心あるいはゾーン境界におけるフォノンのソフト化の原因についてBarrett¹⁵⁾はSlater理論にしたがって醇素八面体の中のTi⁴⁺イオンのポテンシャルの非調和性で解釈した。また[100]方向に進む横波音響モードが強誘電性TOモードと強く相互作用するという考えもある。MüllerとBurkard¹⁶⁾はTiイオン方向への酸素・電子般的の変位ゆらぎが、量子効果の発現には最も効果的に働いていると考えている。常温における強誘電性では秩序化を起こさせよう

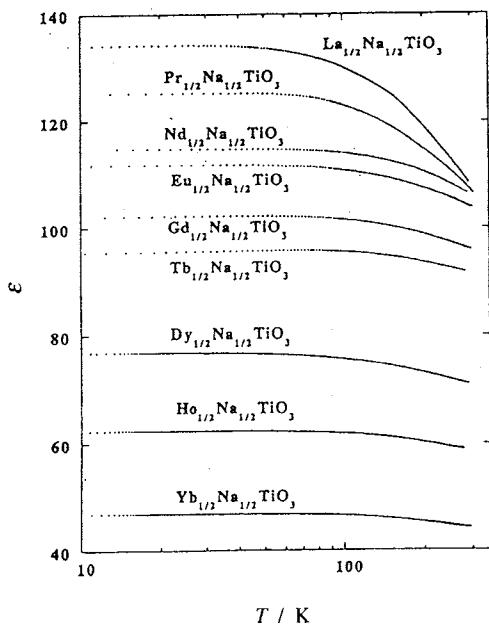


Fig.12 Temperature dependence of dielectric constant for $(\text{Ln}, \text{Na})\text{TiO}_3$ (180 kHz).

Table 1 T_1 and T_0 for SrTiO_3 , CaTiO_3 , and $\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ fitted by Barrett's formula.

Compound	T_1 / K	T_0 / K
SrTiO_3	84	38
CaTiO_3	104	-159
$\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	180	-770

とする多極子相互作用に対しているものは熱ゆらぎ効果であり、その攻め合いのバランスで相転移が現れる。下で述べるBarrettの式の特性温度 T_1 よりもはるかに低温の領域では多極子相互作用に対抗しているのは量子統計的ゆらぎあるいはフォノンのゼロ点振動である。この領域では、温度はもはや秩序化を制御する有効なパラメータではなくなり、他の手段で多極子相互作用を強めていくことによってのみ強誘電的相転移を転移温度 $T_c \approx 0$ から漸次増加しつつ発生することが出来る。この極低温領域での強誘電性は高温での強誘電性の「古典的」性質と異なっているために、量子強誘電性と呼ばれている。

3.3.2 高温量子常誘電体

SrTiO_3 が量子常誘電体であることは古くから知られていたが、 KTaO_3 を除く他のペロブスカイト型酸化物については単結晶が得難いという理由もあるが、量子常誘電体について全く報告されてこなかった。最近我々のグループは高

Table 2 Structural parameters of $\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ and SrTiO_3 .

Compound	T_a / K^*	$a_0 / \text{\AA}$	t	$d_{\text{Ti-O}} / \text{\AA}$
$\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	900	3.873**	0.98	1.948***
SrTiO_3	105	3.905	1.00	1.953

*Phase transition temperature due to a softening of zone boundary mode.

**Perovskite parameter.

***Determined by Rietveld analysis.

温で誘電率が一定となる高温量子誘電体、 CaTiO_3 ⁴⁾と $(\text{Ln}, \text{Na})\text{TiO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} \sim \text{Lu}$)¹⁷⁾ (Fig.12) を発見した。

Table 1 は SrTiO_3 , CaTiO_3 , $\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ の誘電率を Barrett の式¹⁴⁾

$$\epsilon = A / \{ (T_1/2) \coth(T_1/2T) - T_0 \} \quad (3)$$

によってフィッティングした結果を示している。La から Lu に変化するにしたがって誘電率は低下し一定になる温度は増加することがわかる。室温で $\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ は菱面体晶、 $\text{Ln}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Ln} = \text{Pr} \sim \text{Lu}$ は斜方晶 $Pnma$ の空間群をとり、 SrTiO_3 の立方晶、 $Pm3m$ にくらべて対称性が低下しているがこれは $\text{Ln}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ における A-サイトの平均イオン半径が Sr に比べて小さく、トレランスファクターが 1 よりも低下するため、Ti-O 間のイオン間の反発力の増加を TiO_6 八面体の回転により緩和することによる。後述のように量子常誘電性が顕著に現れるのは KTaO_3 を除いて全てトレランスファクターが 1 よりもわずかに小さな系であり、これは短距離力である反発ポテンシャルの増加による非調和性の増加によると考えられる。Samara¹⁸⁾ らは種々の誘電体に対する圧効果を調べることにより、変位型強誘電相転移温度 T_c やキュリー温度 T_0 の静水圧効果は負であり、 R_{2s} モードの凍結に対応する相転移温度の圧力依存性は正であることを見出している。彼らはこの現象について次のように解釈している。変化型強誘電体に関する光学フォノンのソフト化は短距離力（反発力）と長距離力（クーロン力）の相互関係によって決まる。すなわち強誘電性モードの振動数 ω_r は

$$\omega_r^2 \propto (\text{反発力}) - (\text{クーロン力}) \quad (4)$$

によって表される。クーロン力が優勢な場合、つまり $\omega_r < 0$ のとき強誘電性が生じる。静水圧をかけばイオン間距離が減少し、反発力が相対的に優勢となり、 ω_r^2 は増加する。つまり T_c や T_0 は減少する。逆にゾーン境界モードに関係する相転移は反発力による不安定化を考え、

$$\omega_s^2 \propto (\text{クーロン力}) - (\text{反発力}) \quad (5)$$

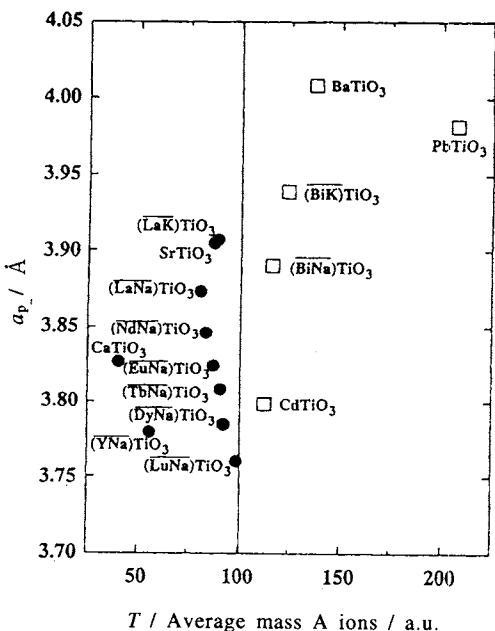


Fig.13 Perovskite parameter vs. average mass of A ions for perovskites $ATiO_3$ and $(A'^{1/2}A''^{1/2})TiO_3$. Solid circles and open squares indicate quantum paraelectrics and ferroelectrics, respectively.

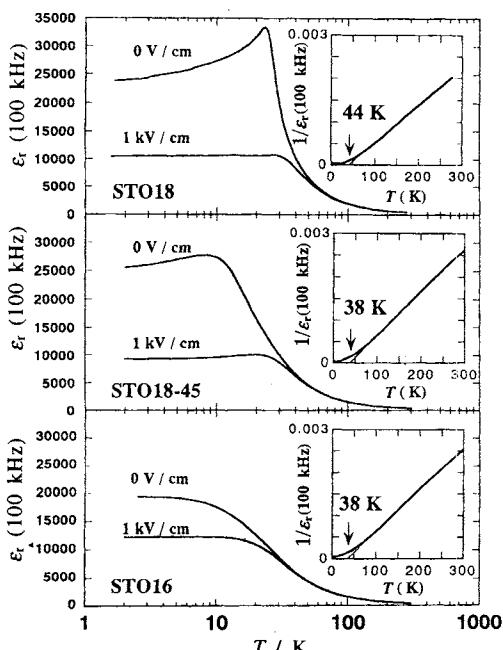


Fig.14 Temperature dependence of dielectric constant from $SrTi^{18}O_3$ (STO16), $SrTi^{(16)}O_{0.55}^{18}O_{0.45}^3$ (STO45), and $SrTi^{18}O_3$ (STO18).

Table 3 Typical perovskite-type ion conductors.

Compound	Conducting species
$CaTi_{1-x}Al_xO_3 \rightarrow 2$	O^{2-} , hole
$BaCe_{1-x}A_xO_3$ ($A = La, Nd$)	O^{2-} , H^+
$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3 \rightarrow \delta$	hole, H^+
$SrZr_{1-x}A_xO_3$ ($A = In, Sc, Y$)	hole, H^+
$CaZr_{1-x}A_xO_3$	hole, H^+
$La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_3 \rightarrow \delta$	O^{2-}
$Ln_{2/3} \rightarrow 3 Li_xTiO_3$	Li^+
$(Ln = \text{lanthanoid})$	

となり、圧力によるイオン間距離の減少は $a_0/2$ を減少させその結果誘電率が一定となる温度 T_A は増加する。このように(4)式あるいは(5)式が重要になるのはトレランスファクタ t が1よりも大きい場合と小さい場合にそれぞれ分離される。つまり $BaTiO_3$ と $PbTiO_3$ は前者、 $SrTiO_3$ は中間に、 $CaTiO_3$ と $Ln_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ は後者に属する。

ここで $Ln_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ の量子常誘電性の原因について考えてみる。Table 2 では $SrTiO_3$ と $La_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ の結晶学的パラメータを比較した。Ti-O イオン間距離に着目すれば $La_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ における 1.948 Å は $SrTiO_3$ の 1.953 Å に比べて短く、さらに単位式量当たりの体積から計算した平均の格子定数 a_0 から予測される仮想的 Ti-O 距離 $a_0/2 = 3.873/2 = 1.937$ Å よりも長くなっていることは反発力によって相転移が誘起されることを示唆しており、酸素八面体が回転することで Ti-O 距離が格子の収縮分だけ短くなるのを防ぎエネルギーの安定化を図っているのである。なお筆者のグループは最近高温量子常誘電体を研究するうちに、強誘電性の発現には A, B サイトイオンの質量が重要な役割を果たしていることに気がついた。Fig.13 は既存のペロブスカイト型酸化物の量子常誘電性と強誘電性に分類したものであり¹⁹⁾、A-サイトイオンの質量（原子量）が強誘電性に重要な働きをしていることがわかる。なお横軸を格子の体積によりプロットすると縦軸と格子体積には一定の関係が得られない。Ti と O₃ の相対的な振動 (Slater モード) で重要な質量は、Ti の 47.9 と O₃ の 48.0 であるがこの見かけ上ほぼ等しい質量を持つ振動系に質量不均衡を導入すれば強誘電性の発現が助長されるであろうか？との考えのもとにわれわれは¹⁶O を¹⁸O で置換することにより Ti/O₃ 比を 47.9/48.0 から 47.9/54.0 まで変化させた。Fig.14 に示すように $SrTi^{18}O_3$ は強誘電体へと変化した²⁰⁾。

3.4 イオン伝導性

ペロブスカイト型酸化物におけるイオン伝導性は多様である。Table 3 に示したように、元素の組み合わせによりカチオンもアニオン（酸素）も導電種となりうる。酸化物

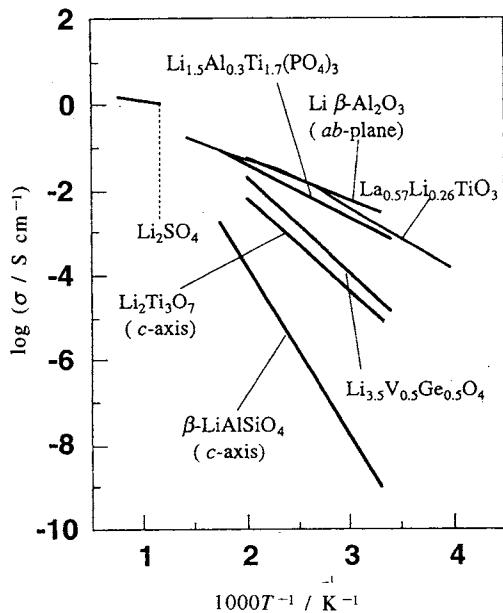


Fig.15 Temperature dependence of conductivity of various lithium ion conductors.

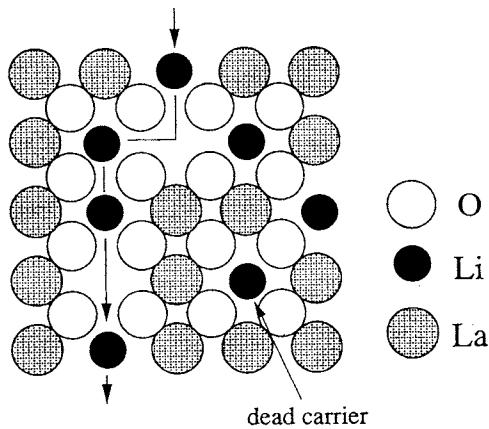


Fig.16 Ionic configuration of (AO) plane in (La, Li) · TiO₃.

イオンとプロトン伝導については成書を参照されたい²¹⁾。本節ではリチウムイオン伝導体について現状を説明したい。ペロブスカイト型リチウムイオン伝導体についてはBelousら²²⁾がすでに1988年に高リチウムイオン伝導の可能性について報告していた。著者のグループはA-サイトを複合化したチタン酸ペロブスカイト(A,La)TiO₃の誘電特性を調べるべくLa₀·₅Na₀·₅TiO₃を合成し、量子常誘電性を発見した。

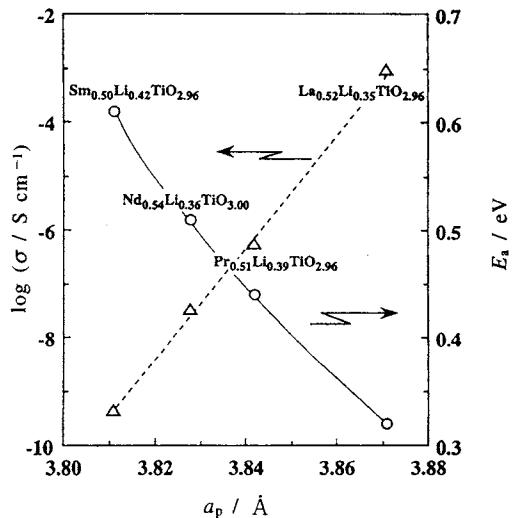


Fig.17 Plot of conductivity at 300 K and the activation energy for (La, Li)TiO₃, (Pr, Li)TiO₃, and (Nd, Li)TiO₃, and (Sm, Li)TiO₃ vs. perovskite parameter a_p .

続いてLa₀·₅Li₀·₅TiO₃を合成し、その誘電特性を調べたところ、誘電率は発散し、明らかに室温での可動イオンの存在を示す周波数依存性を示していた²³⁾。また化学分析により本化合物はLiが揮発し、A-サイトに空孔が導入された状態でのみ単一相が得られることが確認された。粉末中性子解析の結果は(Ln,Li)TiO₃が完全な立方晶ではなくTiO₆八面体がtiltしたAmm2程度の斜方晶であることも判明した。A-サイトのLa, Li, 空孔比により、構造は大きく変化する。Fig.15は(La,Li)TiO₃のリチウムイオン伝導度を他のリチウムイオン伝導体と比較している²⁴⁾。Fig.16は(La,Li)TiO₃の(La,Li)O面のイオンの配列を示している。A-サイトにLa空孔が存在し、Liと空孔が三次元的にパーコレートしたときのみバルクのLiイオン伝導が観測される。またこの物質の精密比熱測定より100 K程度でLiイオンの運動の凍結によるガラス転移が観測され、バルクイオン伝導であることも確認している。この物質系の最大の関心は(1)リチウム電池に使えるか、(2)より高いリチウムイオン伝導度をもつ物質がペロブスカイトを含めた酸化物で得られるかという事である。(1)についてはLi金属との接触によりTi⁴⁺が還元されドナーレベルにキャリアーがドープされ、半導体あるいは金属的な伝導性を示すため応用は難しいことがわかった。(2)についてはMD(モルキュラーダイナミクス)を含め詳細な議論を行った。Fig.17はペロブスカイトパラメータ(ペロブスカイト1分子当たりの体積の3乗根) a_p と活性化エネルギーと300 Kでのイオン伝導度を示して

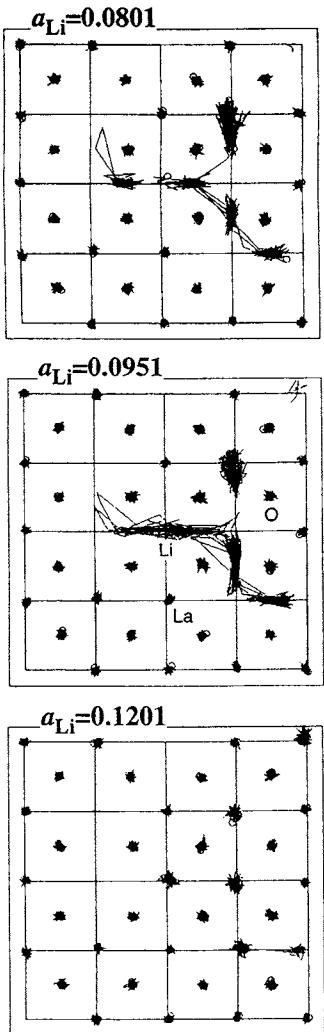


Fig.18 Trajectory plot of Li, La, and O ions on {100} plane for $\text{La}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{TiO}_3$. A parameter is proportional to the size of lithium ions.

いる²⁵⁾。この図から明らかなようにいちばん体積の大きな $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$ よりも体積が大きくなるような置換を行えば活性化エネルギーが減少し、リチウムイオン伝導度は増大すると考えられる。これはクーロン力と反発力のみを考慮した単純なボテンシャルエネルギー計算からも明らかで、リチウムイオン伝導の活性化エネルギーはAサイトとボトルネック (Fig.16で2つの酸素に挟まれた位置、三次元的には4つの酸素に囲まれている)でのボテンシャルエネルギーの差と仮定すると、 a_p に対して活性化エネルギー E_a を計算できる。ここで a_p の変化はボトルネックサイズの変化と読みかえてもかまわない(剛体球モデルを受け入れると)。

活性化エネルギーはボトルネックサイズの変化と共に極小値を示し、その後増大する。いちばん大きな $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$ よりもさらに格子を大きくすれば活性化エネルギーは減少する。つまり実際に得られる最大のリチウムイオン伝導度を示す $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$ ではリチウムイオンの大きさに比べてボトルネックが小さすぎるため、拡散経路中では反発力支配のボトルネックが活性化エネルギーを支配していることになる。仮想的にボトルネックを大きくしてゆけばこの反発力が減少し、 E_a は減少する。しかし、ある最適サイズよりも大きくなると、今度は長距離力であるクーロン力支配となりA-サイトの方がボトルネックよりもポテンシャルが高くなり、これが活性化エネルギーを支配する。つまりある枠組みを固定するとこの枠組みに最適な(つまり最も大きなイオン伝導度が得られる)イオンサイズが存在し、これよりも大きくとも小さくともイオン伝導度は低下する。これは β -アルミナのイオン置換体により実験的に証明されている²⁶⁾。このような単純な計算と実験で明らかとなった事実は非常に重要であり、著者のグループは酸化物の枠組みの中で最大のリチウムイオン伝導度を与える構造とそのイオン伝導はいくらかという問題にまで踏み込んで種々の検討を行っている。

Fig.18はMDによるシミュレーションの結果を示している²⁷⁾。MDでは枠組みを固定してイオンの大きさを変化させた。この図で重要なのは枠組みを固定した場合、イオンの大きさを変化させると、リチウムの滞在位置が変化することである。つまり、イオンが大きすぎる場合にはほぼA-サイトを中心とする位置を、逆に小さすぎる場合にはボトルネック近傍に滞在し、それぞれの位置の間で拡散することである。MDシミュレーションの結果、最適化されたペロブスカイト型酸化物で得られる最大のリチウムイオン伝導度は固相反応で得られる通常の圧力下での値の6倍程度であり、これは例えば放射性元素である Ac^{3+} を La^{3+} と置換した場合に得られる化合物で達成されると考えられる。いずれにしてもMDによる様々な計算の結果、最大のイオン伝導度は室温で $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を越えない。他の化合物についても検討が必要であるが、酸化物の枠組みではこの程度の値が最大であるというのが著者の直観である。なお最近巾崎ら²⁸⁾によりガラス中の混合アルカリ効果がMDにより説明され、ガラス中のイオンの運動にはそれぞれのイオンの道があることを明らかにしている。これはペロブスカイト中のリチウムイオンの場合と同様にそれぞれのイオンには最適なポテンシャルが存在しているのであり、全くランダムな位置を通ることが出来ないことに対応している。

4. 結論

我々のグループは過去10年間でペロブスカイト型酸化物

を中心として極めて多方面から研究を進めてきた。その結果、総数80を越える新物質合成に成功し、これらは多彩な物性、すなわち最も熱電特性がよい n タイプ酸化物、最もリチウムイオン伝導性が高い酸化物、新強誘電体をはじめとして新電気伝導性酸化物、量子常誘電体、透明伝導体等、誌面の都合上紹介することのできない酸化物を合成することに成功した。ペロブスカイトに限らず酸化物は極めて多彩な物性を示すにもかかわらず、科学のメスが加えられるようになったのはごく最近になってからであり、既存のペロブスカイト型酸化物も化学結合に注目して見直せば新規機能の発現が予想される。これは酸化物エレクトロニクス(全て酸化物からなるエレクトロニクスデバイスの設計)に極めて重要であり、近い将来、全てペロブスカイト型酸化物のみからなる太陽電池、送電用デバイス、送電(酸化物超伝導体を使用)、IC、メモリ等の開発が急ピッチで進められることを期待している。

5. 謝 辞

本研究で引用した著者らの実験データは、宇都宮大学工学部 中村哲朗教授(東工大名誉教授)、宇都宮大学工学部 单躍進助教授、学習院大学理学部化学科 助教授 稲熊宜之の各氏との共同研究の成果である。また研究の遂行には文部省科学研究費、日本学術振興会未来開拓学術研究「原子スケール表面・界面ダイナミクス」の補助のもと行われた。この場で感謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) 例えば、F. S. Galasso, *Structure, Properties and preparation of perovskite-type compounds*, Pergamon Press (1969).
- 2) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).
- 3) P. Poix, *J. Solid State Chem.* **31**, 95 (1980).
- 4) I-S. Kim, M. Itoh, and T. Nakamura, *J. Solid State Chem.* **101**, 77 (1992).
- 5) M. Itoh, 未発表
- 6) J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience Publishers (1963).
- 7) 例えば、G. Demazeau, Z. Li-Ming, L. Fournes, M. Pouvhard, and P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* **72**, 31 (1988).
- 8) Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 753 (1954).
- 9) T. Tanaka, T. Akahane, E. Bannai, S. Kawai, N. Tsuda, and Y. Ishizawa, *J. Phys. C* **9**, 1235 (1976).
- 10) J. B. Goodenough, *Czech. J. Phys.* **B17**, 304 (1967).
- 11) K. Kamata, T. Nakamura, and T. Sata, *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, **120**, 73 (1974).
- 12) T. Nakamura, T. Shimura, M. Itoh, and Y. Takeda, *J. Solid State Chem.* **103**, 523 (1993).
- 13) T. Shimura, M. Itoh, Y. Inaguma, and T. Nakamura, *Phys. Rev.* **B49**, 5591 (1994).
- 14) T. Shimura, Y. Inaguma, T. Nakamura, and M. Itoh, *Phys. Rev.* **B52**, 9143 (1995).
- 15) J. H. Barrett, *Phys. Rev.* **86**, 118 (1952).
- 16) K. A. Müller and H. Burkard, *Phys. Rev.* **B19**, 3593 (1979).
- 17) Y-J. Shan, T. Nakamura, Y. Inaguma, and M. Itoh, *Ferroelectrics* **218**, 161 (1998).
- 18) G. A. Samara, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 298 (1984).
- 19) T. Nakamura, Y-J. Shan, Y. Inaguma, and M. Itoh, *Ferroelectrics* **219**, 71 (1998).
- 20) M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y-J. Shan, and T. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3546 (1999).
- 21) 例えば、日本化学会編、*化学総説、ペロブスカイト関連化合物—機能の宝庫—*, No.32 (1977).
- 22) A. G. Belous, G. N. Noviskaya, S. V. Polyanetskaya, and Y. I. Gornikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR., Neorg. Mater.* **23**, 470 (1987).
- 23) Y. Inaguma, C. Liquan, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, and M. Wakihara, *Solid State Commun.* **86**, 689 (1993).
- 24) 稲熊宜之、博士論文、東京工業大学 (1997).
- 25) Y. Inaguma, Y. Matsui, J-D. Yu, Y-J. Shan, T. Nakamura, and M. Itoh, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 843 (1997).
- 26) R. H. Radzilowski and J. T. Kumar, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 714 (1976).
- 27) T. Katsumata, Y. Inaguma, M. Itoh, and K. Kawamura, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **107**, 615 (1999).
- 28) 岡田、巾崎、固体物理 **31**, 597 (1996).

要 旨

ペロブスカイト型酸化物における物性と構造あるいは化学結合との関係を簡単に説明した。ペロブスカイト型酸化物における磁気的相互作用は主に局所的なB-O-B結合に依存し、遷移金属イオンの電子状態は競合する化学結合A-OとB-Oによって制御される。ついでチタン酸ペロブスカイトにおける高温量子常誘電性を反発力とクーロン力によって説明し、量子常誘電性から量子強誘電性への制御をSrTiO₃を用いて説明した。最後にペロブスカイトにおけるイオン伝導性を説明した。