

解説

層状ペロブスカイト型酸化物における 過剰酸素配列の秩序化と動的性質

京免 徹, 小國正晴, 伊藤 満

(受取日: 2000年1月28日, 受理日: 2000年2月25日)

Ordering and Dynamic Properties with Respect to the Arrangement of Excess Oxygen Atoms in Layered Perovskite Oxide Crystals

Tôru Kyômen, Masaharu Oguni, and Mitsuru Itoh

(Received January 28, 2000, Accepted February 25, 2000)

Thermal properties of layered perovskite oxide crystals, $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1+\delta}$ ($n=1,2$) and $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, found by using an adiabatic calorimeter are explained. The characters of the ordering in the arrangement of excess oxygen atoms and its relation to the tilt of BO_6 (B: Ni, Cu) octahedra are discussed in combination with the results of neutron diffraction studies. The characters observed of glass transition phenomena are discussed with proposition of a relaxation time expression for the rearrangement motion of excess oxygen atoms. The correlation was found between freezing-in temperature of the rearrangement motion of excess oxygen atoms and the local structure around the excess oxygen atoms.

1. はじめに

酸化物結晶は酸素組成に不足または過剰の不定比性を示すことが多く、結晶構造や電子的性質に影響を及ぼす。したがって、酸化物の物性を理解し、機能を十分に引き出すためには、酸素欠陥の性質を知ることが必要である。また、不定比量や酸素欠陥の配列を制御することは、酸化物の新しい機能を発現させることにもつながる。

表題の層状ペロブスカイト型酸化物は、ab面内には無限の広がりを持ち、c軸方向には有限の厚さを持つ ABO_3 ペロブスカイト層と別の層が交互に積層した酸化物と定義できる。その代表的なものは、組成式が $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (n は整数)で表記されるRuddlesden-Popper型酸化物である。ここで通常、Aサイトは比較的イオン半径の大きい希土類元素やアルカリ土類元素が占有し、Bサイトはイオン半径の小さい遷移金属元素が占有する。Ruddlesden-Popper型

酸化物の結晶構造は、組成式を $(\text{ABO}_3)_n\text{AO}$ と書き直すと理解しやすい。その基本的な構造は、Fig.1に $n=1,2$ の場合を示すように、 n 層の連続する ABO_3 ペロブスカイト層と1層のAO岩塩層が交互に積層した形である。^{1,2)} また、AO面と BO_2 面から構成されるとする見方もよく行われる。この見方は、電子的性質を主に担う BO_2 面の二次元性を理解するために便利である。

酸化物高温超伝導体は基本的にAO面と CuO_2 面から構成される層状物質である。ただし、不足酸素が秩序配列する場合や、Aサイトを複数の種類の元素が占有し、秩序または無秩序配列する場合などがあり、その結晶構造は複雑である。 La_2CuO_4 結晶は酸化物高温超伝導体の中で最も単純な構造を持つ $n=1$ のRuddlesden-Popper型酸化物であり、過剰酸素の存在下で超伝導性を示す。一方、同じ構造を持つ $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 結晶は、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 結晶よりも酸素不定比量の大きい試料が得やすいため、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 結晶の代わり

として酸素不定比性の研究が行われてきた。 La_2NiO_4 結晶はかなりの量のホールを導入しても低温では金属的導電性を示さず、超伝導性も示さない一方で、金属的導電性を示す相への相転移³⁾ や電荷整列相転移⁴⁻⁶⁾ などを示す興味深い酸化物でもある。

本稿では、過剰酸素を含む層状ペロブスカイト型酸化物である $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1+\delta}$ ($n=1, 2, 3$) と $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 結晶における酸素不定比性について、我々が進めてきた断熱型熱量計を用いた熱測定による研究を中心に紹介し、過剰酸素配列の秩序化の性質と動的性質について述べる。

2. 酸素不定比性

まず、酸素不定比量 δ について述べる。熱重量分析の結果によると、 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 結晶における酸素不定比量の平衡値は、1473 K、酸素分圧 1 atm で約 0.08 と比較的大きく、⁷⁾ 600 K では 0.16 程度になる。⁸⁾ 600 K 以下では、結晶表面を介した平衡化の速度が遅く、結晶への酸素の出入りは実質的には起こらない。一方、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 結晶の酸素不定比量は、853 K、酸素分圧 1 atm で 0.01、100 atm で 0.03 と小さい。⁹⁾ 高組成の結晶は、 La_2CuO_4 結晶を電極とし、塩基性溶液中 600 ~ 800 mV の電位で電気化学的に酸化することで得られる。^{10,11)} この方法により $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 結晶においても $\delta=0.25$ など高組成の試料が得られている。^{12,13)} $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ 、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ 結晶については、過剰酸素の存在に関する詳しい研究は行われていない。

過剰酸素が結晶内のどこに存在するかは $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$ ¹⁴⁾ と $\text{La}_2\text{CuO}_{4.032}$ ¹⁵⁾ 単結晶の中性子回折実験により調べられた。そのサイトは Fig.2 に示すように LaO 層内の 4 つのランタン原子に四面体的に囲まれる位置である。 LaO 層は La^{3+} イオンと O^{2-} イオンから構成され、電気的に正に帯電しているため、負イオンの形で存在する過剰酸素がこの位置に入るとは合理的である。

3. BO_6 八面体ティルト構造

過剰酸素の配列構造を説明する前に、 La_2NiO_4 と La_2CuO_4 定比結晶の構造と構造相転移について説明する。Fig.1 に示す $n=1$ の構造はいわゆる K_2NiF_4 構造であり、空間群は I4/mmm である。この結晶相の a, b 軸は以下で述べる他の 3 つの相の a, b 軸を c 軸に関して 45° 回転させた方向にあり、単位格子の体積はその半分である。したがって、単位格子の取り方を合わせるために、Fig.1 に示す体心正方格子の単位格子の代わりに a, b 軸を他の相に合わせた面心正方格子の単位格子を使うことがよく行われており、この方が便利なことから本稿でもこれに従う。この場合、空間群の記号は F4/mmm と表記される。 La_2NiO_4 と La_2CuO_4 結晶ではいくつかの構造相転移が起こる。この相転移で起こる構造変

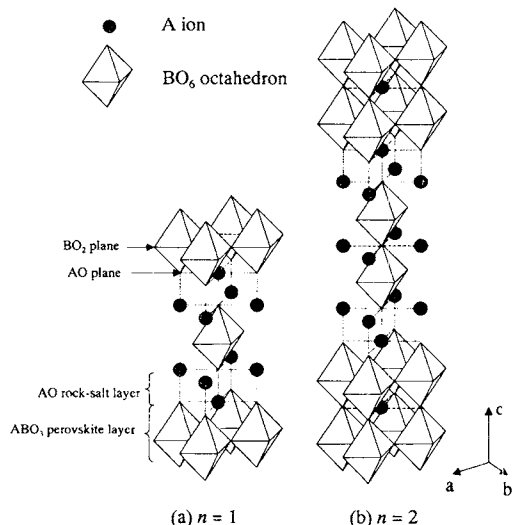


Fig.1 Crystal structures of Ruddlesden-Popper oxides $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$: (a) $n=1$; (b) $n=2$

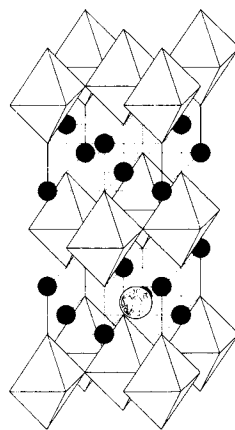


Fig.2 Interstitial site for excess oxygen atoms, represented by a shaded circle.

化の特徴は、遷移金属とそれに隣接している 6 つの酸素原子が形成する BO_6 八面体とその形を歪ませることなく傾くことにある。この構造相転移は La_2NiO_4 と La_2CuO_4 結晶の tolerance factor¹⁶⁾ が 1 以下であるために起こる。 La_2NiO_4 と La_2CuO_4 結晶はそれぞれ 770K,¹⁷⁾ 530K¹⁸⁾ で空間群が F4/mmm の相から Bmab の相へ転移する。 La_2NiO_4 結晶はさらに 80 K 付近で空間群が Pccn の相へ転移する。^{19,20)} また、ランタン原子をネオジム、ストロンチウム原子で一部置換した $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 結晶では、 Bmab , Pccn 相のほかに、空間群が $\text{P4}_2/\text{nmc}$ の相が出現する。²¹⁾ 酸素が定比と考えられる結晶で報告されている結晶相はこの 4 つである。

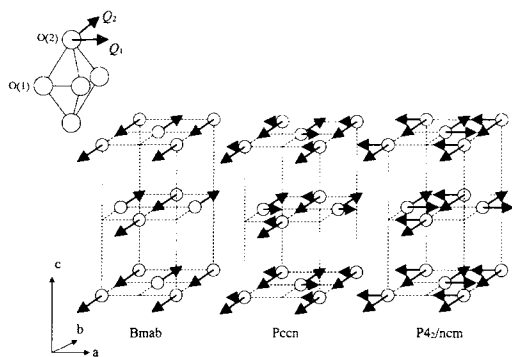


Fig.3 Arrangement of tilts of BO_6 octahedra represented by the displacements of apical oxygen atoms in different structural modifications, as viewed along the c axis. The magnitudes of displacements along the a and b axes, $|Q_1|$ and $|Q_2|$, are different from and equal to each other in space groups Pccn and $\text{P4}_2/\text{ncm}$, respectively.

各相における BO_6 八面体の傾きのパターン(BO_6 八面体ティルト構造)をFig.3に示す。 BO_6 八面体を形成する酸素のうち、 LaO 面の酸素原子を $\text{O}(2)$ 、 $\text{NiO}_2/\text{CuO}_2$ 面の酸素原子を $\text{O}(1)$ とすると、 BO_6 八面体の傾きは $\text{O}(2)$ の a 軸方向への変位 Q_1 、 b 軸方向への変位 Q_2 、で以下のように記述される。²¹⁾

$$\text{F4}/\text{mmm}; \quad |Q_1| = |Q_2| = 0$$

$$\text{Bmab}; \quad |Q_1| = 0, |Q_2| \neq 0$$

$$\text{P4}_2/\text{ncm}; \quad |Q_1| = |Q_2| \neq 0$$

$$\text{Pccn}; \quad |Q_1| \neq 0, |Q_2| \neq 0, |Q_1| \neq |Q_2|$$

すなわち、 Bmab 相は $\text{F4}/\text{mmm}$ 相における BO_6 八面体を a 軸に平行な軸の周りに回転する、 $\text{P4}_2/\text{ncm}$ は a 軸と 45° をなす軸の周りに回転する、 Pccn 相は a 軸と 0° より大きく 45° より小さい角度をなす軸の周りに回転することにより得られる。

4. $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 結晶における過剰酸素配列の秩序化

4.1 中性子回折実験

$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 結晶における過剰酸素配列秩序の存在は、最初Hiroiらの電子線回折と透過型電子顕微鏡を使った実験により報告された。²²⁾ Demourguesらは $\delta = 0.17, 0.25$ 単結晶の中性子構造解析により過剰酸素が完全秩序配列した構造を提案している。^{12,13)} 完全秩序配列とは、過剰酸素の占有率が1のサイトと0のサイトだけからなる配列である。また、Tranquadaらは中性子回折実験により、 $\delta = 0.133$ 結晶において300 K付近に相転移を観測している。²³⁾ 彼らは、300 K以上から200 K付近に急冷した場合、超格子反射の成長が非常に遅いことから、この相転移は過剰酸素の秩序

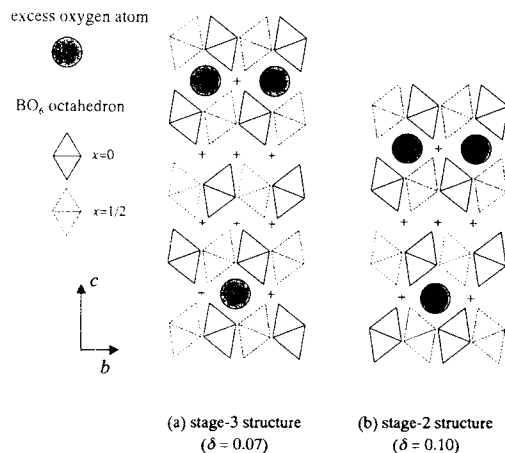


Fig.4 Stage- n structures with respect to the arrangement of excess oxygen atoms suggested by Tranquada *et al.*²⁴⁾ (a) $n = 3$; (b) $n = 2$. Occupation fraction of excess oxygen atoms at the sites represented by shaded circles is ~ 0.2 .

無秩序相転移であると結論し、低温秩序相では過剰酸素の完全秩序配列構造を提案している。さらにTranquadaらは、 $\delta = 0.10, 0.07$ 結晶においても相転移をそれぞれ240, 280 K付近に観測し、低温相で過剰酸素は秩序配列すること、この組成で単一相を形成すること、この間の組成では過剰酸素組成に関して相分離することを報告している。²⁴⁾ Tranquadaらが提案する $\delta = 0.10, 0.07$ 秩序相の過剰酸素配列構造および BO_6 八面体ティルト構造の bc 面への投影図をFig.4に示す。過剰酸素は、 $\delta = 0.07$ 秩序相では c 軸方向には二層おきに入るステージ3構造、 $\delta = 0.10$ 秩序相では一層おきに入るステージ2構造を持つ。また $\delta = 0.07, 0.10$ 秩序相ともに、過剰酸素は b 軸方向には一列おきに入り、 a 軸方向には無秩序に配列する。完全秩序配列とは異なり、過剰酸素の占有率は、過剰酸素が占有するサイトでは0.2であり、そのほかのサイトでは0である。 BO_6 八面体ティルト構造は、基本的に Bmab 型、すなわち $|Q_1| = 0, |Q_2| \neq 0$ で、 BO_6 八面体は a 軸に平行な軸の周りに回転している。 Bmab 型との違いは c 軸方向のティルトパターンの周期性にあり、その位相は過剰酸素が存在する層を境に反転している。Tranquadaらはこのようなティルトパターンが起こる理由は、過剰酸素をさけるように BO_6 八面体がティルトすることで過剰酸素周囲の局所的なひずみを緩和しているためであると述べている。

このように中性子回折実験で過剰酸素配列構造が解明できたように見えるが、Tranquadaら自身が指摘しているように、²³⁾ $\delta = 0.1$ 程度の過剰酸素組成が小さい結晶において

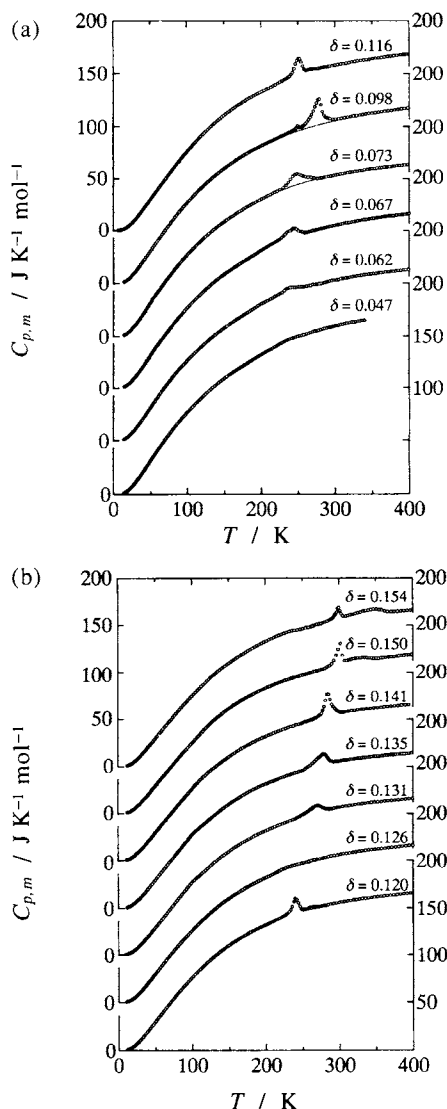


Fig.5 (a) Molar heat capacities of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0.047 \leq \delta \leq 0.116$) crystals.
(b) Molar heat capacities of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0.120 \leq \delta \leq 0.154$) crystals.

は、過剰酸素自体からの中性子散乱は小さく、超格子反射の大部分は結晶格子の変形による。したがって、回折実験で提案されている過剰酸素配列構造に関しては別の実験手段により確かめる必要がある。

4.2 相図

熱測定は、エントロピー変化が小さいと考えられる結晶格子の変形よりもエントロピー変化の大きい過剰酸素配列の秩序無秩序化に敏感であり、中性子回折実験と相補的な

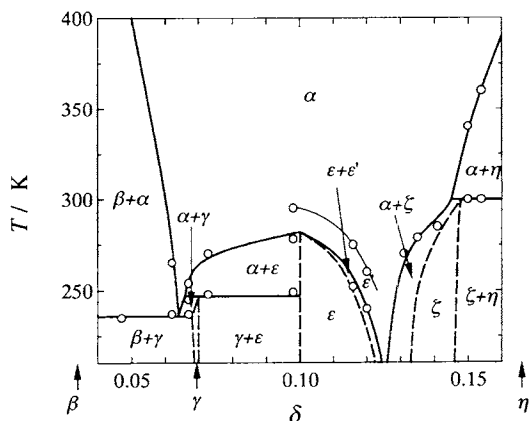


Fig.6 Phase diagram of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ crystal.

実験手段となる。我々は断熱型熱量計を用いた熱測定により $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 結晶の相挙動と過剰酸素配列の秩序無秩序相転移に関する研究を行った。^{25,26} **Fig.5** は $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0.047 \leq \delta \leq 0.154$) 結晶の熱容量を示す。200 ~ 400 K の温度領域に観測された相転移は、転移エントロピーが $1 \sim 2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度と比較的大きいこと、相転移温度付近で緩慢な温度ドリフトが観測されたことから、過剰酸素配列の秩序無秩序化を伴う一次相転移と考えられる。**Fig.6** は熱容量測定の結果から我々が提案している相図であり、その特徴を熱容量曲線と対応させながら説明する。 $\delta = 0.154, 0.150$ 結晶では 300 K 付近にシャープな熱容量異常が観測され、その温度は組成に依存していない。さらにこの高温側にブロードな熱容量異常が観測されているが、この異常は組成の減少とともに低温側にシフトしている。この二つの異常は、**Fig.6** に示すように、この組成領域の相図が包析型であるとして理解できる。すなわち、300 K のシャープな熱容量異常は包析温度に対応し、その高温側のブロードな熱容量異常は相分離の終了を示す。 $\delta = 0.141, 0.135, 0.131$ と組成が減少するにつれ、ブロードな熱容量異常は消失し、シャープな熱容量異常は低温側にシフトしている。そして、 $\delta = 0.126$ 結晶ではシャープな熱容量異常も消失し、220 K 付近に熱容量のつぎが観測されている。**Fig.7** は $\delta = 0.126$ 結晶の熱容量測定において観測された自発的温度ドリフト速度の温度変化を示す。黒丸は 200 K 付近を急冷した試料、白丸は徐冷した試料を示し、冷却速度により発熱吸熱曲線が変化している。この特徴的な発熱吸熱現象と 220 K 付近の熱容量のつぎはガラス転移に基づくものであり、過剰酸素の再配列運動が 220 K 付近で凍結しているものと考えられる。さらに $\delta = 0.120, 0.116, 0.098$ と組成が減少すると、再び、シャープな熱容量異常が出現し、組成の減少とともに熱容量異常は高温側にシフトしている。このことは、 $0.1 < \delta <$

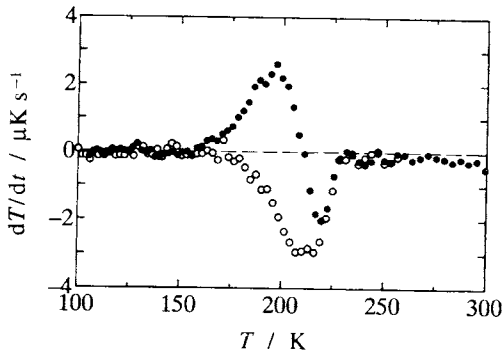


Fig.7 Spontaneous temperature-drift rates observed in $\text{La}_2\text{NiO}_{4.126}$ crystal: ●, rapidly pre-cooled sample; ○, slowly pre-cooled sample.

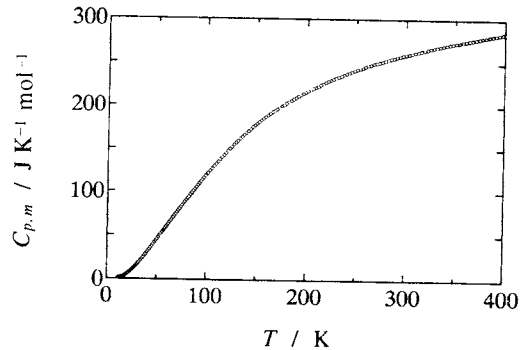


Fig.8 Molar heat capacities of a $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.091}$ crystal.

0.14の組成領域の相図が共析型であり、共析温度は過剰酸素再配列運動の凍結温度以下にあって観測できないと考えることにより合理的に理解される。 $\delta=0.098, 0.073$ 結晶では250 Kとその高温側に熱容量異常が観測された。 $\delta=0.062, 0.047$ 結晶では237 Kの熱容量異常に加えて、 $\delta=0.062$ 結晶では270 K、 $\delta=0.047$ 結晶では350 K以上まで続く熱容量のすそが観測されている。また、 $\delta=0.067$ 結晶では237, 250, 265 K付近に三つの熱容量異常が観測されている。このことから、 $\delta=0.07$ 付近では、包析型と共析型の相図が連続して現れるものとして理解される。このように $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 結晶の相図は共析・包析型の相図から構成され、過剰酸素の秩序配列は離散的な組成でのみ形成されるものと考えられる。

4.3 転移エントロピー

Tranquadaらによると、Fig.6に示す γ, ϵ 相の過剰酸素配列は、Fig.4に示すステージ3構造、ステージ2構造である。 La_2NiO_4 1モルあたり過剰酸素サイトは2モルあるので、過剰酸素が完全に無秩序に配列した場合、その配列のエントロピーは

$$S_{0,1} = k_B \ln \{2N_A C_{\delta N_A}\} \quad (1)$$

と表される。ここで、 k_B, N_A はそれぞれボルツマン定数、アボガドロ数である。一方、ステージ n 構造では過剰酸素サイトの数が $1/2n$ になるため、過剰酸素配列のエントロピーは

$$S_{0,n} = k_B \ln \{N_A/n C_{\delta N_A}\} \quad (2)$$

と表される。 α 相における過剰酸素が完全に無秩序に配列していると仮定すると、 $\alpha-\gamma, \alpha-\epsilon$ 相転移のエントロピーは $S_{0,1}$ からそれぞれ $S_{0,3}, S_{0,2}$ を差し引いた値で計算される。 $\delta=0.073, 0.098$ 結晶がそれぞれ γ 相、 ϵ 相だけから構成さ

れると仮定すると、その転移エントロピーの計算値はそれぞれ1.13, 1.19 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ であるのに対し、Fig.5に示す実線をベースラインとして見積もった実測値はそれぞれ1.35, 1.77 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ である。計算値と実測値のずれは $\alpha-\epsilon$ 相転移でより大きく、その原因は以下のように考察される。Fig.4に示すように、ステージ構造で過剰酸素は a 軸方向に列をなし、平均5サイトおきに存在する。(2)式は、 a 軸方向に過剰酸素が無秩序に配列する場合の値であるが、 a 軸方向に短距離的な秩序が存在すると考えると、その短距離秩序の度合いは γ 相よりも c 軸方向の過剰酸素原子間距離が小さい ϵ 相でより発達しているはずである。仮に、 γ 相では過剰酸素の第一隣接(a 軸方向)に他の過剰酸素は存在できないと仮定して計算すると $\alpha-\gamma$ 相転移のエントロピーは1.33 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ となり、また ϵ 相では第一隣接に加え、第二隣接にも他の過剰酸素は存在できないと仮定して計算すると、 $\alpha-\epsilon$ 相転移のエントロピーは1.66 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ となり、実測値に近くなる。²⁷⁾

Tranquadaらは γ, ϵ 相と異なり ζ 相では、過剰酸素の完全秩序配列構造を提案している。²³⁾ また、 $\delta=0.17$ 結晶(おそらく、Fig.6の η 相に対応)においても、Demourguesらが過剰酸素の完全秩序配列構造を提案している。¹¹⁾ しかし、 $\delta=0.141, 0.150, 0.154$ 結晶の転移エントロピーが1.4 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ 程度であることから、 $\alpha-\zeta$ および $\alpha-\eta$ 相転移は過剰酸素の完全秩序相から完全無秩序相への転移ではないことが示唆される。

5. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}, \text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ 結晶²⁷⁾

我々は、ランタンおよびニッケルイオンを含むクエン酸重合ゲルを使い、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}, \text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ 結晶を1573 Kで合成した。その後、空气中600 Kでアニールし、室温まで徐冷することにより、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ では $\delta=0.091$ の過剰酸素を含む結晶を得たが、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ 結晶は顕著な酸素不定比性を示さなかった。

Fig.8は $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.091}$ 結晶の熱容量を示す。400 Kまでの

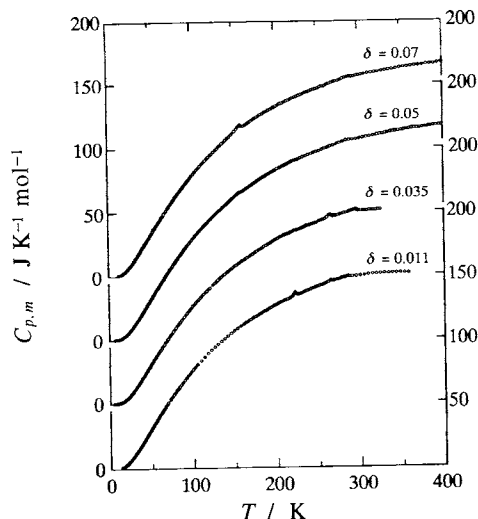


Fig.9 Molar heat capacities of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.011 \leq \delta \leq 0.07$) crystals.

めらかな曲線を示し、顕著な熱容量異常は観測されなかった。しかし、第8節で示すように熱容量測定における温度ドリフト速度の温度変化にはガラス転移を示す挙動が見いだされた。したがって、過剰酸素の秩序化がこの組成領域で起こっていると考えられるが、この秩序が短距離的なものか長距離的なものかは不明である。

6. $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 結晶における過剰酸素配列の秩序化

$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 結晶の過剰酸素配列に関しては、Jorgensenらが高压酸素処理により作製した $\delta \sim 0.03$ 結晶の中性子回折実験により、室温付近で相分離が起こることを報告している。⁹⁾ さらに最近ではWellsらが、電気化学的酸化処理により作製した高組成結晶の中性子回折実験により、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 結晶と同様、複数の相分離領域が存在することを提案している。^{28,29)} 特に、 $\delta = 0.05$ 付近では300 K付近のステージ相転移に加えて、220 K付近に過剰酸素がab面内で秩序配列する相転移が起こることを提案している。

Fig.9 は $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 結晶の熱容量を示す。³⁰⁻³³⁾ $\delta = 0.011$, 0.035 結晶では290, 260, 220 K付近に相転移が観測された。290 Kまたは260 K付近の相転移が、Jorgensenらが報告している相分離に対応するものと考えられる。しかしながら、この二つの相転移では、 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 結晶で観測されたような温度ドリフトは観測されなかった。したがって、過剰酸素組成の分離は室温以上の高温で起こり、そのとき顕著な構造変化は起こらず、290 Kまたは260 Kですでに分離し

excess oxygen atom

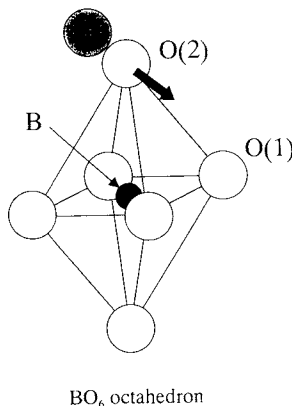


Fig.10 Bond lengths of BO_6 octahedron in La_2NiO_4 and La_2CuO_4 crystals with Bmab structure.

ている相の一方で構造相転移が起こるものと思われる。 $\delta = 0.05, 0.07$ 結晶では280 K付近で相転移が観測されており、ステージ相転移の報告に対応している。この相転移は転移エントロピーが $0.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度と、 $\text{La}_2\text{NiO}_{4.073}$ 結晶の約1/10の大きさである。また、温度ドリフトも観測されていない。したがって $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 結晶とは異なり、過剰酸素のステージ構造は高温で形成され、そのとき BO_6 八面体のティルトは同時に起こらず、280 Kの相転移で分離して起こるものと考えられる。また、 $\delta = 0.011, 0.035$ 結晶で観測された220 K付近の相転移は、ab面内での過剰酸素の秩序無秩序相転移の報告に対応している。この相転移は一次相転移で容易に過冷却し、温度ドリフトも観測されるが、転移エントロピーは $0.01 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度と非常に小さく、この相転移で過剰酸素の秩序無秩序化が起こっているとは考えにくい。また、 $\delta = 0.011, 0.035$ 結晶では、160 K付近に相転移が観測されているが、この相転移は二次相転移であり、EXAFSによっても報告されている変位型の構造相転移である。³⁴⁾

7. 過剰酸素配列の秩序化と BO_6 八面体のティルトとのカップリングについて

中性子回折実験と熱測定の結果から、過剰酸素の秩序化と BO_6 八面体のティルトは $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 結晶では同時にカップルして起こるのに対して、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 結晶では分離して起こるものと考えられる。この原因は以下のように推測される。**Fig.10** に示すように、 BO_6 八面体は $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 結晶ともにc軸方向に伸びた形をしているが、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 結晶のほうがB-O(2)結合距離が長い。過剰酸素は、隣接するO(2)原子を**Fig.10**, 矢印の方向に変位させ

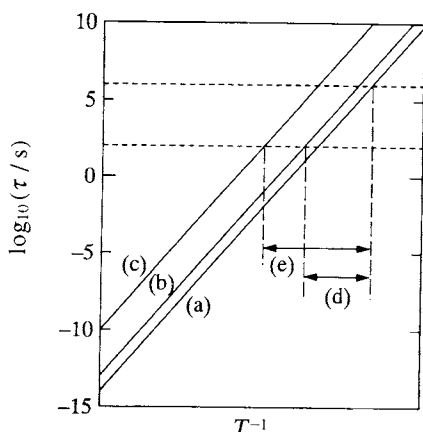


Fig.11 Arrhenius plots of relaxation times of eq. (4): line (a), one-step jump process; line (b), 10-steps jump process; line (c), 10^4 -steps jump process. Two horizontal dashed lines represent the boundaries of the range of experimental time scale, $10^2 \sim 10^6$ s, by a precise adiabatic calorimetry. Arrows (d) and (e) represent the glass transition temperature regions involving 1 $\sim$ 10-steps processes and 1 $\sim$ 10^4 -steps processes, respectively.

BO_6 八面体をティルトさせる効果を及ぼすと想像されるが、B-O(2)結合距離が長い $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 結晶ではこの効果が小さいものと判断される。

$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 結晶の α - γ , α - ε 相転移は、定比結晶で起こるF4/mmm-Bmab相転移が過剰酸素(ホール)の増加により低下したものと解釈できる。一方、Fig.6からわかるように、 α - η 相転移は α - ε , α - ζ 相転移よりも高温で起こり、 $\delta \sim 0.1$ 以上では組成の増加とともに相転移温度は上昇することが予想される。このことから構造相転移のdriving forceとしては、 $\delta \sim 0.1$ 以下では定比結晶と同じくtolerance factorが重要であるが、 $\delta \sim 0.1$ 以上では過剰酸素の秩序化が重要であることが想像される。

8. 過剰酸素再配列運動の凍結に基づくガラス転移

8.1 緩和時間と有効拡散距離^{27,35)}

結晶内での過剰酸素の拡散は熱活性化過程であり、酸素原子が1つのポテンシャル障壁、 ΔE_a を越すとき、その緩和時間は

$$\tau_1 = \tau_0 \exp(\Delta E_a/RT) \quad (3)$$

で表される。ここで、 τ_0 , R , T はそれぞれ、頻度因子、気体定数、絶対温度である。緩和時間は結晶の温度が低下する

につれて長くなる。断熱型熱量計を用いた熱測定の実験時間スケールは $10^2 \sim 10^6$ sであり、緩和時間がこの時間スケールと重なる温度領域で過剰酸素再配列運動の凍結に基づくガラス転移が進行し、過剰酸素配列の平衡化の現象として自発的なエンタルピー緩和が観測される。

過剰酸素が再配列するとき、個々の過剰酸素は複数のポテンシャル障壁を越すはずである。過剰酸素が n 個のポテンシャル障壁を越すのに必要な平均時間、すなわち緩和時間は、(3)式の n 倍

$$\tau_n = n \tau_0 \exp(\Delta E_a/RT) \quad (4)$$

と近似的に表されるであろう。ただし活性化エネルギーは結晶内で一定であると近似している。温度変化により過剰酸素配列の秩序化または無秩序化を進行させるために、過剰酸素が超えなければならないポテンシャル障壁の数の最大値として $n_{\max}$ という量を定義すると、 $1 \leq n \leq n_{\max}$ に対応した(4)式の緩和時間が熱測定の実験時間スケールと重なる場合にはいつもエンタルピー緩和が観測されることになる。 $n_{\max}$ は結晶が相分離していない場合には小さいものと想像されるが、結晶が過剰酸素組成に関して相分離しており、分離した相のうち少なくとも一方の相の過剰酸素組成が温度変化する場合には大きいことが想像される。

結晶内のポテンシャル障壁の空間分布に勾配がない場合、過剰酸素は結晶内をランダムに移動する。 n ステップ後の有効拡散距離、 l は酔歩理論により

$$l = \sqrt{n} a \quad (5)$$

と表される。ここで、 a は一回のジャンプ距離である。実際にはポテンシャル障壁の空間分布には勾配があるため、この式は有効拡散距離の最小の見積もりと考えられる。結晶が相分離している場合、 $n = n_{\max}$ に対応する有効拡散距離の最大値、 $l_{\max}$ は分離した二相間の距離程度と考えられる。電子線回折と中性子回折の結果によると、二相間の距離は $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 結晶で $300 \sim 3000$ Åであり、^{9,36)} a は約3 Åであることから、 $n_{\max} = 10^4 \sim 10^6$ に対応する。一方、均一な結晶では、 $n_{\max}$ は $10 \sim 10^2$ 程度であろう。Fig.11の実線(a), (b), (c)はそれぞれ $n = 1, 10, 10^4$ に対応した(4)式の緩和時間のアレニウスプロットを示す。ここで、 $\tau_0 = 10^{-14}$ sと仮定している。熱測定の実験時間スケールは水平な二本の破線の間の領域であり、矢印(d), (e)はそれぞれ、 $n_{\max} = 10, 10^4$ に対応したガラス転移温度領域である。相分離が起こる場合、ガラス転移温度領域が広がることがわかる。

8.2 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 結晶

Fig.12(a)は $\text{La}_2\text{NiO}_{4.062}$ 結晶の自発的温度ドリフト速度を示す。黒丸は230 $\sim$ 204 Kでアニールし低温相へ相転移させた後、90 Kまで急冷した試料を示す。試料は160 $\sim$

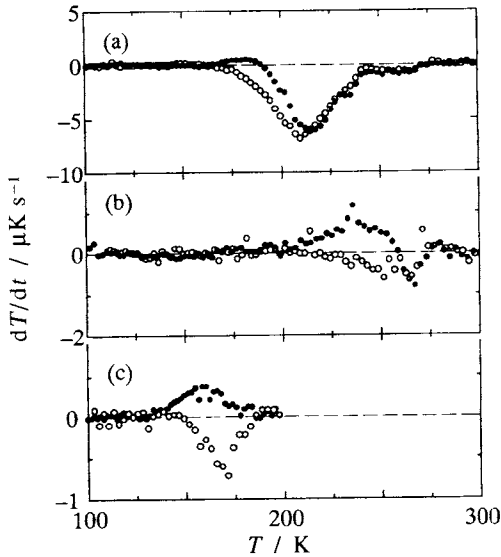


Fig.12 Spontaneous temperature-drift rates: (a), $\text{La}_2\text{NiO}_{4.062}$; (b), $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.091}$; (c), $\text{La}_2\text{CuO}_{4.05}$: ●, rapidly precooled sample; ○, slowly precooled sample.

195 K の温度領域で発熱現象を示し、195 K 以上では吸熱現象を示している。235 K で小さな吸熱ピークと 240 ~ 270 K の領域で吸熱の肩を示しているが、この二つの異常はそれぞれ Fig.6 に示す共析温度と相分離温度に対応するものである。白丸は 230 K でアニールし低温相へ相転移させた後、230 ~ 160 K の温度領域を 20 m K min^{-1} の冷却速度で徐冷した試料を示す。黒丸と異なり低温側で発熱現象は観測されず、160 K 以上で吸熱現象のみが観測されている。160 ~ 240 K の温度領域で観測された発熱吸熱現象の冷却速度依存性はこれがガラス転移であることを示している。ガラス転移に基づく発熱または吸熱現象が観測される低温限界温度 160 K は、(4)式の $n=1$ の緩和時間が $\sim 10^6 \text{ s}$ である温度であり、高温限界温度 240 K は(4)式の $n=n_{\text{max}}$ の緩和時間が $\sim 10^2 \text{ s}$ である温度である。 $\tau_0 = 10^{-14} \text{ s}$ と仮定することにより、 $\Delta E_a = 61 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $n_{\text{max}} = 10^{3.5}$ 、 $l_{\text{max}} = 150 \text{ Å}$ と見積もられ、 l_{max} は $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 結晶について報告されている二相間の距離 300 Å に近い値である。

8.3 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ 結晶

Fig.12(b) は $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.091}$ 結晶の自発的温度ドリフト速度を示す。黒丸は 300 K から 90 K まで 20 K min^{-1} で急冷した試料、白丸は 240 ~ 200 K の温度領域を 20 m K min^{-1} の速度で徐冷した試料を示す。この結晶においても、200 ~ 270 K の比較的広い温度領域でガラス転移が観測されている。したがって、相分離の可能性も考えられるが、この結晶には積層欠陥の存在が報告されており、³⁷⁾ そのため緩和

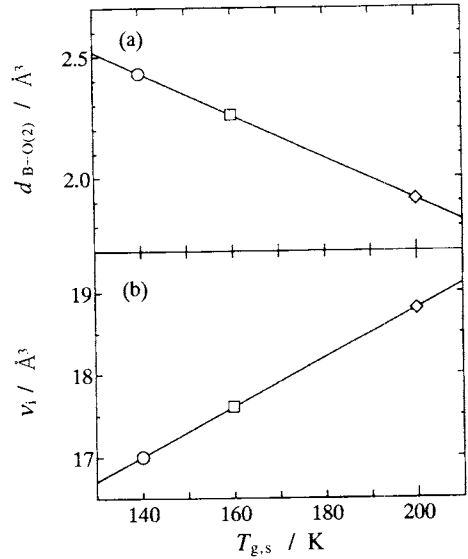


Fig.13 (a) The relation between B-O(2) distance, $d_{\text{B-O}(2)}$, and the temperature, $T_{\text{g,s}}$ at which appreciable heat evolution effect due to the glass transition started to be observed; (b) The relation between $T_{\text{g,s}}$ and the volume, v_i , of the interstitial site, where the excess oxygen atom is accommodated: ○, $\text{La}_2\text{CuO}_{4.05}$; □, $\text{La}_2\text{NiO}_{4.062}$; ◇, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.091}$.

時間に分布が生じ、ガラス転移温度領域が広がった可能性もある。

8.4 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 結晶

Fig.12(c) は $\text{La}_2\text{CuO}_{4.05}$ 結晶の自発的温度ドリフト速度を示す。黒丸と白丸は 200 ~ 150 K の温度領域をそれぞれ 1 K min^{-1} 、 20 m K min^{-1} の速度で冷却した試料を示す。急冷試料においては発熱現象が、徐冷試料においては吸熱現象が 140 ~ 190 K の温度領域で観測され、この発熱吸熱現象がガラス転移であることがわかる。発熱吸熱現象が観測された低温・高温限界温度から、 $\Delta E_a = 55 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $n_{\text{max}} = 10^{1.5}$ と見積もられる。 n_{max} は $\text{La}_2\text{NiO}_{4.067}$ 結晶に比べて小さいことから、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4.05}$ 結晶で過剰酸素は再配列時に長距離拡散をしていないものと考えられる。

9. 過剰酸素再配列運動の凍結温度と過剰酸素サイトの局所構造との相関

Fig.13(a) は、昇温時にガラス転移に基づく発熱現象が観測され始める温度、 $T_{\text{g,s}}$ と定比結晶の室温での B-O(2) 結合距離、 $d_{\text{B-O}(2)}$ との相関を示す。B-O(2) 結合距離が短くなるにつれて、 $T_{\text{g,s}}$ は低下している。この相関は、過剰酸素が位

置を変えるときには、O(2)原子を押しつける必要があり、B-O(2)結合距離が短いと押しつけるにくいためであると理解される。**Fig.13(b)**は $T_{g,s}$ と過剰酸素に隣接する4つのランタン原子と4つの酸素原子が形成する空間の容積、 v_1 との相関を示す。過剰酸素サイトの容積が増大するにつれて、 $T_{g,s}$ は上昇している。過剰酸素サイトの容積が増大すると、過剰酸素サイトのポテンシャルも鞍点のポテンシャルもともに低下すると考えられるが、この相関は前者の低下の方がより大きいことを示している。

10. おわりに

本研究で解明した $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 結晶の相図、過剰酸素配列の秩序化と BO_6 八面体テイルトの協同的な進行がB-O(2)結合距離に依存すること、そして過剰酸素の凍結温度と過剰酸素サイトの局所構造との相関は層状ペロブスカイト型酸化物に一般的な特徴であることが期待される。また、過剰酸素再配列運動の緩和時間およびその緩和時間と有効拡散距離との関係式は、結晶内の原子拡散だけでなく過冷却液体やガラス内の分子再配置運動にも適応可能であると期待される。

紙面の都合上紹介することができなかったが、 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 結晶の ζ 相では110 Kに反強磁性相転移が存在し、この相転移は α 相を過冷却した場合には起こらない。²⁶⁾ この現象は過剰酸素配列が電子的性質に重要な影響を及ぼすことを示すとともに、酸素欠陥配列を制御することにより物性機能を制御する一例と考えられる。

文 献

- 1) Z. Zhang, M. Greenblatt, and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **108**, 402 (1994).
- 2) Z. Zhang and M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.* **117**, 236 (1995).
- 3) M. Sayer and P. Odier, *J. Solid State Chem.* **67**, 26 (1987).
- 4) J. M. Tranquada, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, and V. Sachan, *Phys. Rev.* **B52**, 3581 (1995).
- 5) J. M. Tranquada, P. Wochner, A. R. Moodenbaugh, and D. J. Buttrey, *Phys. Rev.* **B55**, R6113 (1997).
- 6) P. Wochner, J. M. Tranquada, D. J. Buttrey, and V. Sachan, *Phys. Rev.* **B57**, 1066 (1998).
- 7) K. Kitayama, *J. Solid State Chem.* **87**, 165 (1990).
- 8) H. Tamura, A. Hayashi, and Y. Ueda, *Physica C* **216**, 83 (1993).
- 9) J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. G. Hinks, and L. Soderholm, *Phys. Rev.* **B38**, 11337 (1988).
- 10) A. Wattiaux, J.-C. Park, J. C. Grenier, and M. Pouchard, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **310**, 1047 (1990).
- 11) J. C. Grenier, A. Wattiaux, N. Lagueyte, J.-C. Park, E. Marguetaut, J. Etourneau, and M. Pouchard, *Physica C* **173**, 139 (1991).
- 12) A. Demourgues, F. Weill, J. C. Grenier, A. Wattiaux, and M. Pouchard, *Physica C* **192**, 425 (1992).
- 13) A. Demourgues, F. Weill, B. Darriet, A. Wattiaux, J. C. Grenier, P. Gravereau, and M. Pouchard, *J. Solid State Chem.* **106**, 317 (1993).
- 14) J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards, and D. G. Hinks, *Phys. Rev.* **B40**, 2187 (1989).
- 15) C. Chaillout, S. W. Cheong, Z. Fisk, M. S. Lehmann, M. Marezio, B. Morosin, and J. E. Schirber, *Physica C* **158**, 183 (1989).
- 16) J. Rodríguez-Carvajal, M. T. Fernández-Díaz, and J. L. Martínez, *J. Phys. C: Condens. Matter.* **3**, 3215 (1991).
- 17) 伊藤 満, 熱測定 **26**, 64 (1999).
- 18) V. B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, and M. Schweizer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 120 (1977).
- 19) J. Rodríguez-Carvajal, J. L. Martínez, and J. Pannetier, *Phys. Rev.* **B38**, 7148 (1988).
- 20) A. Hayashi, H. Tamura, and Y. Ueda, *Physica C* **216**, 77 (1993).
- 21) J. D. Axe, A. H. Moudden, D. Hohlwein, D. E. Cox, K. M. Mohanty, A. R. Moodenbaugh, and Youwen Xu, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2751 (1989).
- 22) Z. Hiroi, T. Obata, M. Takano, and Y. Bando, *Phys. Rev.* **B41**, 11665 (1990).
- 23) J. M. Tranquada, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, and V. Sachan, *Phys. Rev.* **B52**, 3581 (1995).
- 24) J. M. Tranquada, Y. Konig, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, D. E. Rice, and V. Sachan, *Phys. Rev.* **B50**, 6340 (1994).
- 25) T. Kyômen, M. Oguni, M. Itoh, and K. Kitayama, *Phys. Rev.* **B60**, 815 (1999).
- 26) T. Kyômen, M. Oguni, M. Itoh, and K. Kitayama, *Phys. Rev.* **B60**, 14841 (1999).
- 27) T. Kyômen, Doctoral thesis, Tokyo Inst. Tech. (1999).
- 28) B. O. Wells, R. J. Birgeneau, F. C. Chou, Y. Endoh, D. C. Johnston, M. A. Kastner, Y. S. Lee, G. Shirane, J. M. Tranquada, and K. Yamada, *Z. Phys.* **B100**, 535 (1996).
- 29) B. O. Wells, Y. S. Lee, M. A. Kastner, R. J. Christianson, F. C. Chou, and R. J. Birgeneau, *NATO ASI Ser. E* **343**, 281 (1997).
- 30) M. Itoh, M. Oguni, T. Kyômen, H. Tamura, J.-D. Yu, T. Yanagida, Y. Inaguma, and T. Nakamura, *Solid State Commun.* **90**, 787 (1994).

- 31) T. Kyômen, M. Oguni, M. Itoh, and J.-D. Yu, *Phys. Rev.* **B51**, 3181 (1995).
- 32) J.-D. Yu, Y. Inaguma, M. Itoh, M. Oguni, and T. Kyômen, *Phys. Rev.* **B54**, 7455 (1996).
- 33) T. Kyômen, M. Oguni, M. Itoh, and J.-D. Yu, *Phys. Rev.* **B60**, 6821 (1999).
- 34) A. Lanzara, N. L. Saini, A. Bianconi, J. L. Hazemann, Y. Soldo, F. C. Chou, and D. C. Johnston, *Phys. Rev.* **B55**, 9120 (1997).
- 35) T. Kyômen, M. Oguni, K. Kitayama, and M. Itoh, *Phys. Rev.* **B52**, 3177 (1995).
- 36) J. Ryder, P. A. Midgley, R. Exley, R. J. Beynon, D. L. Yates, L. Alfalfiz, and J. A. Wilson, *Physica C* **173**, 9 (1991).
- 37) R. A. Mohan Ram, L. Ganapathi, P. Ganguly, and C. N. Rao, *J. Solid State Chem.* **63**, 139 (1986).

要 旨

過剰酸素を含む層状ペロブスカイト型酸化物である $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1+\delta}$ ($n=1, 2$) および $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 結晶の断熱型熱量計を用いた熱測定の研究について解説する。過剰酸素配列の秩序化の性質とその BO_6 ($\text{B}=\text{Ni}, \text{Cu}$) 八面体のテイルトとの関係について、中性子回折実験の結果を合わせて説明した。過剰酸素再配列運動の緩和時間の表式を提示し、過剰酸素再配列運動の凍結に基づくガラス転移の特徴を説明した。また、過剰酸素の凍結温度と過剰酸素サイトの局所構造との相関について説明した。



京免 徹 Tōru Kyômen
宇都宮大学サテライトベンチャービジネス
ラボラトリー, Satellite Venture Business
Laboratory, Utsunomiya Univ., TEL. 028-
689-6150, FAX. 028-689-6150, e-mail:
kyomen@cc. utsunomiya-u. ac.jp
研究テーマ: 固体化学, 物性と機能の研究
趣味: 読書



小國正晴 Masaharu Oguni
東京工業大学大学院理工学研究科教授,
Department of Chemistry, Graduate
School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology, TEL. 03-
5734-2222, FAX. 03-5734-2222, e-mail:
moguni@chem.titech.ac.jp
研究テーマ: 物性物理化学 (無秩序系の構
造と動力学)
趣味: スポーツ鑑賞, 愛犬の相手



伊藤 満 Mitsuru Itoh
東京工業大学応用セラミックス研究所教授,
Materials and Structures Lab., Tokyo
Institute of Technology, TEL. 045-924-
5354, FAX. 045-924-5354, e-mail: m.ito
@rlm.titech.ac.jp
研究テーマ: 無機固体化学
趣味: 長距離の散歩 (外国を含む), 実験,
乱読