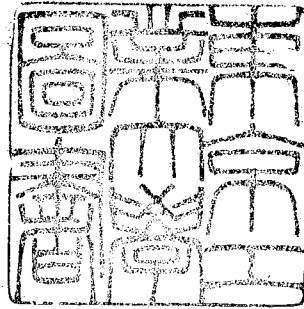


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	遷移金属酸化物の電気的磁氣的性質の研究
Title(English)	
著者(和文)	川久保達之
Author(English)	
出典(和文)	学位:理学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第92号, 授与年月日:1963年6月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:沢田 正三
Citation(English)	Degree:Doctor of Philosophy, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第92号, Conferred date:1963/6/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

遷移金属酸化物の電氣的
磁氣的性質の研究



川久保連之

コ17
105

目 次

序 論	1
第I部 遷移金属低酸化物の相転移	3
第1章 緒 論	3
第2章 V_2O_3 の相転移	7
§ 2.1 はしがき	7
§ 2.2 試料作製とX線回折	10
§ 2.3 電気的性質	13
第3章 Ti_2O_3 の相転移	20
§ 3.1 はしがき	20
§ 3.2 試料作製と測定	20
第4章 V_2O_3 , Ti_2O_3 の相転移に関する考察	30
第II部 Perovskite 型複合酸化物の研究	37
第1章 緒 論	37
第2章 $Ba(Fe_{0.5}Re_{0.5})O_3$ の磁性	45
§ 2.1 はしがき	45
§ 2.2 試料作製とX線回折	50

§ 2.3	磁気測定	55
§ 2.4	電氣的性質	61
§ 2.5	考 察	61
第3章	$\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の強誘電性	67
§ 3.1	はしがき	67
§ 3.2	試料作製とX線回折	69
§ 3.3	誘電測定	71
§ 3.4	考 察	74
第4章	$\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の相転移	82
§ 4.1	はしがき	82
§ 4.2	試料作製と結晶構造	83
§ 4.3	電気伝導度	87
§ 4.4	誘電測定	87
§ 4.5	帯磁率	90
§ 4.6	$\text{Sr}(\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Sr}(\text{Zn}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ に関する実験	93
§ 4.7	結晶歪みに対する考察	93
結 語		105
参 考 文 献		107

序 論

1957 年 Bardeen, Cooper, Schrieffer らによって、今世紀の初頭以来の悪夢のような難問とされてきた超伝導に、ほゞ本質的な解明がもたらされたとき、Peierls は“物性論の分野にはもはや本質的な難問は残されていない。”と云って素粒子論へ立ち去ったときいている。固体の示す性質を極く一般的に理解することで満足するならば、Peierls の云ったこともある程度正しいかも知れない。例えば強磁性の原因が Heisenberg の唱えた交換エネルギーに由来するものであることはもはや疑う余地はないし、固体内の電子の運動を一電子近似で扱う際には Bloch 軌道函数が基礎となることは今日でも変わりはない。しかしながらこのような機構や取り扱いを具体的な物質に適用して、その物質の属性を説明しようとする段階になると、事態は意外に困難な場合が多い。最も簡単と思われる金属の磁性においても、鉄が何故強磁性で、銅が何故常磁性であるかという単純な疑問に於いて、現在の物理学は先験的にそれを予言できるまでに到っていない。同じようなことは凝集エネルギーについても云える。遷移金属という物質群を考えたとき、何故一般にその凝集エネルギーが大きいかという問題は、定性的な理解も未だ十分なされていないのが実情であろう。上述の二つの例はいずれも遷移金属内の電子の挙動に関連した事柄であるが、遷移金属の問題は希土類金属のそれと共に、物性物理学が今日解決を迫られている重要課題の一つである。

単体の金属でさえこのような次オであるから、化合物になると問題は一層複雑多彩である。化合物のうちで酸化物はこれまで主に磁性と強誘電性の立場から多くの研究がなされてきたが、後述するようにまだまだ片付いたと云える段階ではおよそない。酸化物の電気伝導の問題もかなり研究されてきたが、特に遷移金属酸化物の伝導機構は有名な NiO の例のごとく普通のバンド理論では説明できず未解決の問題が多い。さらに、高温

における酸化物の性質，例えば BeO の異常による熱伝導，酸化物の高温で示すいろいろな結晶変態，酸化物の安定性，化学反応の問題などは，物理学の領域から見ると全く未開の原野と云っても差しつかえない。物理学の対象を既成の開かれた領域に限るならば，Peierls の云うようにめざましい問題はいくつか残ったが，眼を境界領域あるいは境界の外に向けるならば，その解決には今後まだ半世紀も要するような大きな問題が山積していることも忘れてはならないであらう。

一口に遷移金属酸化物といっても種類はあつたゞしいものがあり，そのなかには強磁性体あり，強誘電体あり，絶縁体あり，金属的性質を示すものありで多種多様である。結論を先にいうならば，これらの多様性をもたらすものは遷移金属がもつ d 電子の特殊性にあると云ってさしつかえない。そしてこの d 電子のふるまいを知るために遷移金属と遷移金属を含む化合物について，あらゆる面からの多数の実験的，理論的研究がなされてきた。しかし今のところ d 電子が結晶の中でどのような状態にあるかについて極く一般的な知識は得られているが，何れの物質の示す性質を説明できるような立ち入った理解は得られていない。

本論文はあらゆる遷移金属酸化物をとりあげて総合的に論じようとするものではなく，その興味ある性質にもかかわらず従来あまり研究されていないいくつかの物質をとりあげて，主にその電氣的，磁氣的性質に注目しながら，逐次可能な範囲でこれらの物質中で d 電子の状態を理解しようとするものである。論文は便宜上オI部とオII部とに分けた。オI部では Ti , V などの低酸化物に見出されている“金属—半導体転移”ともいえるような電気伝導の異常性をとりあげ，オII部では Perovskite 型 ABO_3 酸化物の B イオンを二種の B' , B'' イオンで置換した複合酸化物のいくつかについて，その磁性，強誘電性，結晶歪みなどに注目した。

第I部 遷移金属低酸化物の相転移

第1章 緒 論

電気伝導性という立場から遷移金属低酸化物を眺めた場合、金属的なものから絶縁体まで多種多様である。これは遷移金属イオンの原子価の多価性によるもので、例えばTiは2, 3, 4の原子価をもつことができ、それぞれTiO(金属的), Ti_2O_3 (半導体), TiO_2 (絶縁体)に対応する。Tiは本来4つの外殻電子をもっているから Ti^{4+} が最も安定なイオンであるが、場合によっては Ti^{2+} , Ti^{3+} のごとき外殻電子が残っている、云いかえれば酸化の過程が途中で終わっているようなイオンもかなり安定なイオンとして存在する。このような種類の酸化物を今後低酸化物と呼ぶことにする。低酸化物の形成は遷移金属の特徴とも云える。のみならず, Mn, Fe, Co, Ni などでは低酸化物の方がむしろ安定で Mn_2O_7 , FeO_4 , Co_2O_9 , NiO_5 などの完全酸化物は知られていない。

さて、鉄族元素の低酸化物はCrあたりを境として原子番号の大きなMn, Fe, Co, Niと原子番号の小さいTi, Vとではその性質が著しく異なる。強磁性の性質についていえば、前者群では強磁性結合が強くそのほとんどすべてが強磁性あるいは反強磁性であることが知られている。これに反し、Ti, Vの酸化物ではスピン整列の確認されたものがない。電気伝導についていえば、前者群は絶縁体もしくはそれに近い半導体であるのに対し、後者群は金属的もしくはそれに近い半導体である。表1に鉄族元素酸化物の簡単な分類を示す。 TiO , VO などの岩塩型構造をもったmonoxideは室温で $10^2 \sim 10^3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の電気伝導度を持ち、その温度特性は金属的で

	$3d^0$	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$
岩塩型			TiO	VO		MnO	FeO	CoO	NiO
コランダム型		Ti ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃	
ルチル型	TiO ₂	VO ₂	CrO ₂	MnO ₂					

表 1. 鉄族遷移金属の酸化物

あるが、これに対し MnO 以下の monoxide では電気伝導度は $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ あるいはそれ以下で半導体的^(的)な特性を示す。また、コランダム型構造の sesquioxide でも V_2O_3 と Cr_2O_3 との間に同様な著しい差異がある。

ところで Ti , V の低酸化物には電気伝導性がある温度で金属的なものから半導体的なものに急に変化する物質がいくつか見出されている。

Ti_2O_3 , V_2O_3 , VO_2 , VO などがそれである。この異常は最初 Foëx¹⁾ が Ti_2O_3 の帯磁率の異常として見出したものであるが、その後電気伝導度にも著しい異常として現われることが判り、後に Morin²⁾ によって VO_2 , V_2O_3 , VO に更に顕著な異常があることが見出された。図1に Morin による単結晶についての測定結果を示す。 V_2O_3 , VO では転移点で電気伝導度の絶対値が5桁も不連続的に変わるものであって、このようなことは他の物質では余り例を見ない現象であろう。室温において Cr_2O_3 が絶縁体であるのに対し、 V_2O_3 は金属的であり、その V_2O_3 も温度を上げていったとき、ある温度で不連続的に絶縁体になるという事実は、これらの遷移金属酸化物に特有な非常に興味ある示すまいである。そこで、ここでは特に V_2O_3 , Ti_2O_3 の転移現象をとりあげて電氣的性質、熱解析などを行った結果を報告する。

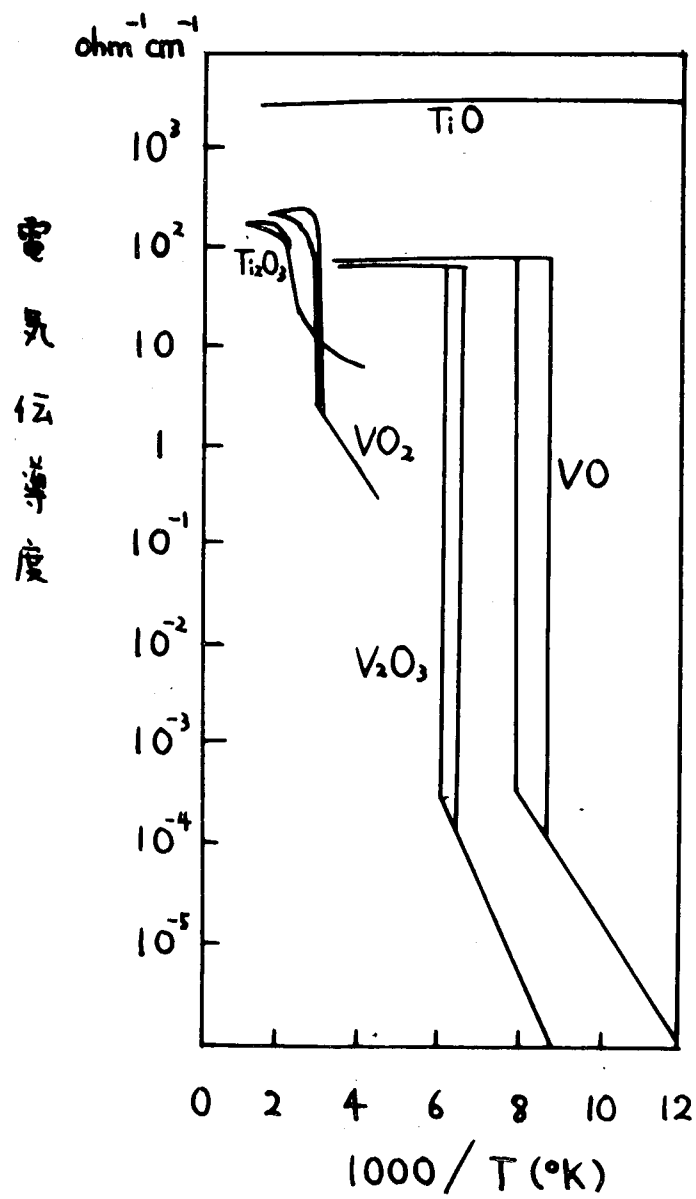


図 1. Ti, V の低酸化物の電気伝導度
(Morin²⁾による)

オ 2 章 V_2O_3 の相転移

§ 2.1 はしがき

V_2O_3 はコランダム型の結晶構造 (図 2) をもち、室温における対称性は D_{3d} に属する。 -110°C に転移点をもち、それ以上では金属的電気伝導性をもっているが、この転移点以下で急に絶縁体となる。電気伝導度のこの異常は最初 Foëx によって焼結体で見出されたが、後 Morin によって単結晶においても観測された。低温相での X 線回折は Warekois³⁾ によって行われ、三方晶系が僅かに単斜晶系に歪むことが報告されている。帯磁率の測定ではこの転移点で図 3⁴⁾ に見られるような異常が観測される。帯磁率のこの異常から最初この転移点は Néel 点であろうと考えられ、Morin²⁾ はそれによって電気的性質をも説明しようとした。しかし Paoletti⁵⁾ による低温での中性子線回折の結果は同様のスピン整列も認められず、現在の説は一応否定されている。考察において詳述するが、Goodenough⁶⁾ は Ti や V のイオン半径が大きいので、普通の反強磁性酸化物で考えられているような酸素イオンを通しての超交換相互作用のほか、金属イオン同士の直接的交換相互作用も強く働いて、ある温度以下では普通の酸化物のような共有結合であるが、それ以上では金属結合に移行するのであるとして Ti_2O_3 , V_2O_3 などにおける転移現象を説明している。この考え方はモデルとしては正しいようであるが、同族高温で金属的な結合が安定で、低温で共有結合が安定になるかについての物理的根拠は明らかにされていない。相転移の原因として考えられることは結合の型が原子間距離によって鋭敏に左右され、熱膨張によりある閾値を越すと共有結合から金属結合へ移り変わるとする考え方である。しかし、金属結合ができるためには電子雲の重なりが大きくなければならないから、それだけからすればむしろ金属結合は低温側で有利な筈である。事実、後述するように V_2O_3 は転移点において体積収縮をしているのであって、金属結合は共有結合におけるより原子間距離

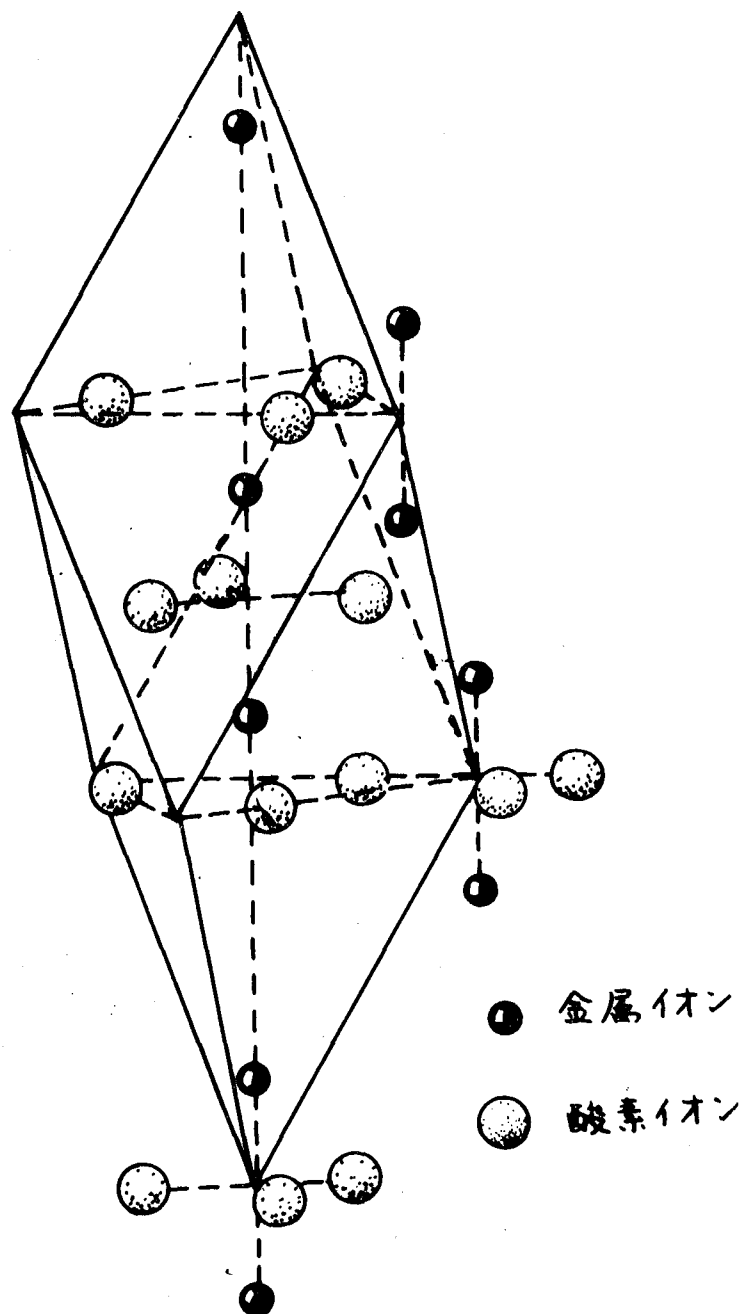


図 2. コランダム型結晶構造

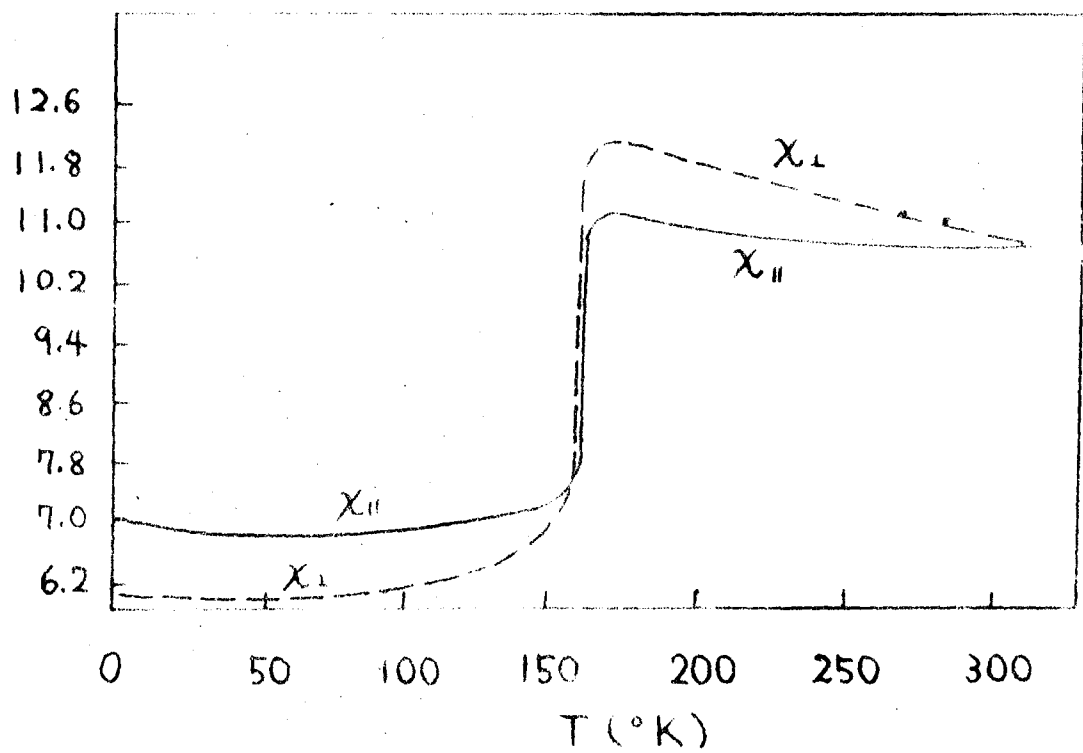
$\chi (10^{-6} \text{ cgs/gm})$


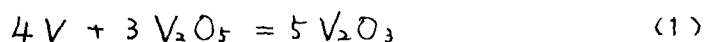
図 3. V_2O_3 単結晶の帯磁率

(Carr, Foner⁴⁾)

の小さいことを必要とする。したがってこの相転移の原因を単純に熱膨張に求めることはむずかしいようである。格子間隙の点から考えると、 Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 (Mn_2O_3 は結晶構造が違う) の格子定数 a と d とを比較すると、表 2 に示すように a は Ti_2O_3 , V_2O_3 と小さくなってきたものが Cr_2O_3 で大きくなり、 Fe_2O_3 では更に大きくなっている。これらの事を考え合わせると、 V_2O_3 の金属-半導体転移の問題は、室温において V_2O_3 が金属的であるのに、何故 Cr_2O_3 は絶縁体であるのかという問題と無関係ではなさそうである。そこで V_2O_3 に Cr_2O_3 を固溶させていったらその電気的性質はどうなるか、又 Ti_2O_3 を固溶させると金属-半導体転移はどうなるかという事に興味を中心において、 V_2O_3 及びその付近の固溶体の電気伝導度、熱起電力なども測定した。

§ 2.2 試料作製とX線回折

使用した試料はすべて粉末焼成によって作製したものである。純度 99.5% 以下の V 粉末と 99.9% の V_2O_5 粉末を化学反応



に必要な割合に秤量し、瑪瑙の乳鉢で微粉にしてよく混ぜ、2 ton の加圧成型器で円板状に固め、Mo を発熱体とする真空炉の中に入れ、 10^{-4} mm Hg 程度の真空度で 1 回は $600^\circ C$ で数時間焼き、できた試料を微粉にして同じ過程を繰り返す、2 回目は $1000^\circ C$ 、3 回目は $1400^\circ C$ で焼いて反応を完了させた。順次焼成温度をあげていくのは未反応の V_2O_5 (融点 $660^\circ C$)

の融解を防ぐためである。こうしてできた試料は黒色である。Cu K α X線による粉末回折模様を図 4 に示す。stoichiometric な V_2O_3 の他に予め用意した Ti_2O_3 , Cr_2O_3 を 1 mole %, 2.5 mole % 固溶させたものを作った。これらは最初の V, V_2O_5 粉末を混ぜるときに混入させ、各回の grinding は特に長時間かけて一様な混合を期した。

	a (Å)	α
Ti_2O_3	5.37	$56^\circ 48'$
V_2O_3	5.34	$53^\circ 53'$
Cr_2O_3	5.38	$54^\circ 50'$
Fe_2O_3	5.414	$55^\circ 40'$

表2. コランダム型構造をもつ鉄族金属酸化物
の格子定数

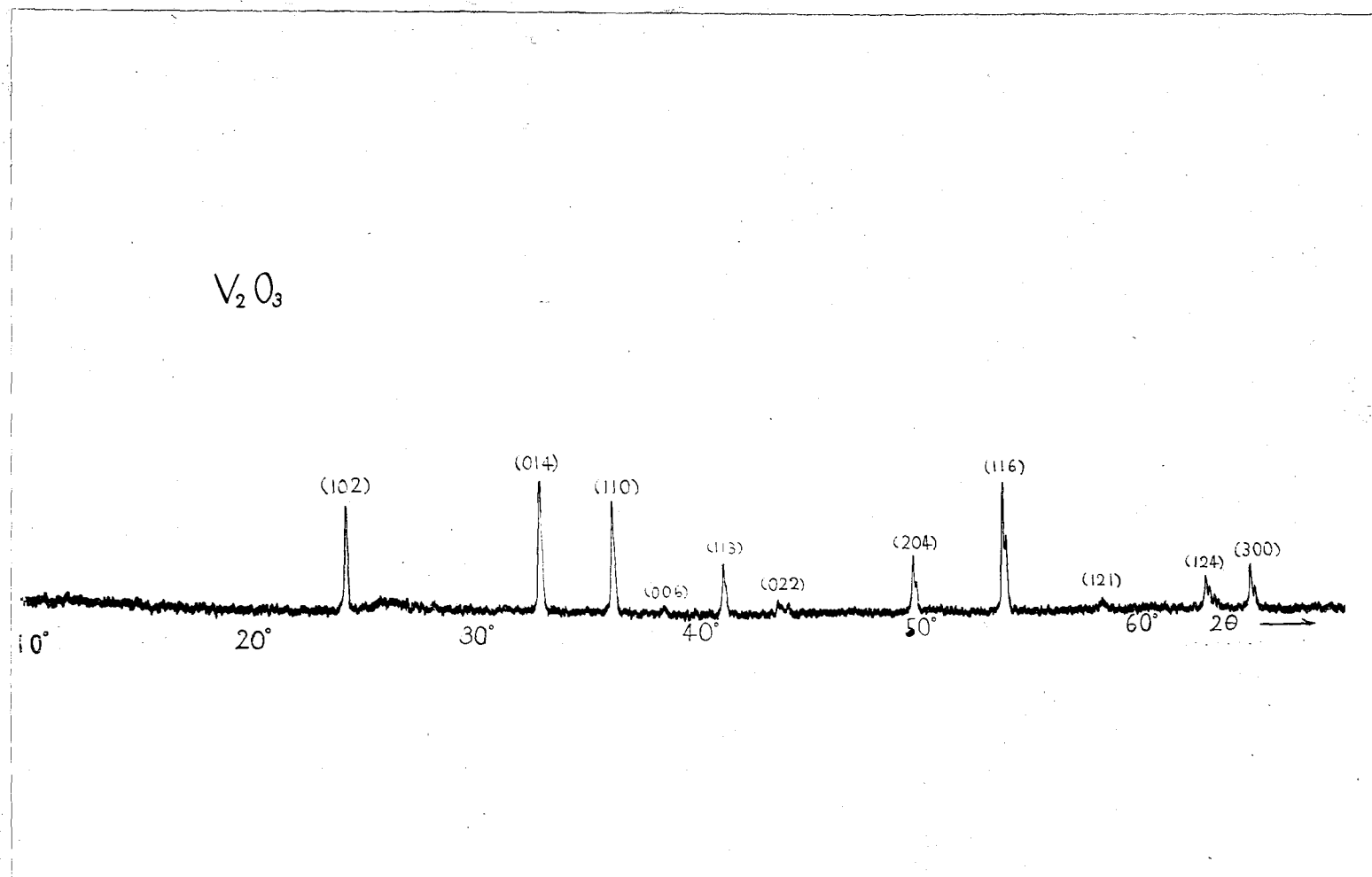


図 4. V_2O_3 の X 線回折模様

§ 2.3 電気的性質

電気伝導度の測定には断面が $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 、長さ 20mm 程度の角形棒状の試料を使用した。試料の両端に銀ペーストで銀線を図着させ、これを電流電極とし、電圧端子はステンレスの板の押し付け電極を用いた。 V_2O_5 の高温相では電気伝導度は $10\text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であるから、電流計と電位差計による四端子法が可能であったが、低温相では著しく抵抗が大きいため四端子法が不可能になり二端子法によった。すなわち試料と直列に 1Ω の標準抵抗をつなぎ、これに 6V の電池をつないで電流を流す。電流は標準抵抗の両端の電位差を電位差計で測って知り、電圧は電池の電圧が全部試料にかかると考えて電気伝導度を算出した。測定温度範囲は液体窒素温度から室温までで、霜の凝着を防ぐために真空中で測定した。

V_2O_5 ならびに少量の Ti_2O_3 、 Cr_2O_3 を固溶させた物質についての測定結果を図5に示す。stoichiometric な V_2O_5 は -110°C において著しい異常を示す（この結果は Morin の単結晶による結果と一致している²⁾）のに対し、 $1\text{mole}\%$ の Ti_2O_3 を固溶させたものでは転移点が低温側にずれ、転移はいくぶんなだらかになる。更に $2.5\text{mole}\%$ の Ti_2O_3 を固溶させたものでは異常らしきものは殆んど観測されず、僅かに高温側と低温側とで電気伝導度の温度係数の符号が変わるだけである。一方、逆に V_2O_5 に $1\text{mole}\%$ の Cr_2O_3 を固溶させると、 V_2O_5 の高温相にあたる金属的な性質は観測されなくなり、常に半導体的であり、stoichiometric な V_2O_5 の転移点よりやや高温寄りに僅かな折れ曲りが見られるのみとなる。これらの事実は V_2O_5 の金属—半導体転移は結晶内の電子の数によって極めて鋭敏に影響を受け、金属イオシ1ヶあたりの電子数が丁度2ヶ（これは stoichiometric な V_2O_5 に相当する）のときに転移が実現するが、2以下のときは金属的な相が安定であり、2以上になると絶縁体的となることを示している。このことは又室温の電気的性質を V_2O_5 と Cr_2O_3 とで比較したときに見られる大きな差異が、 V_2O_5 — Cr_2O_3 固溶体の間で連続的に金属的なものから絶縁体へと移り変わった

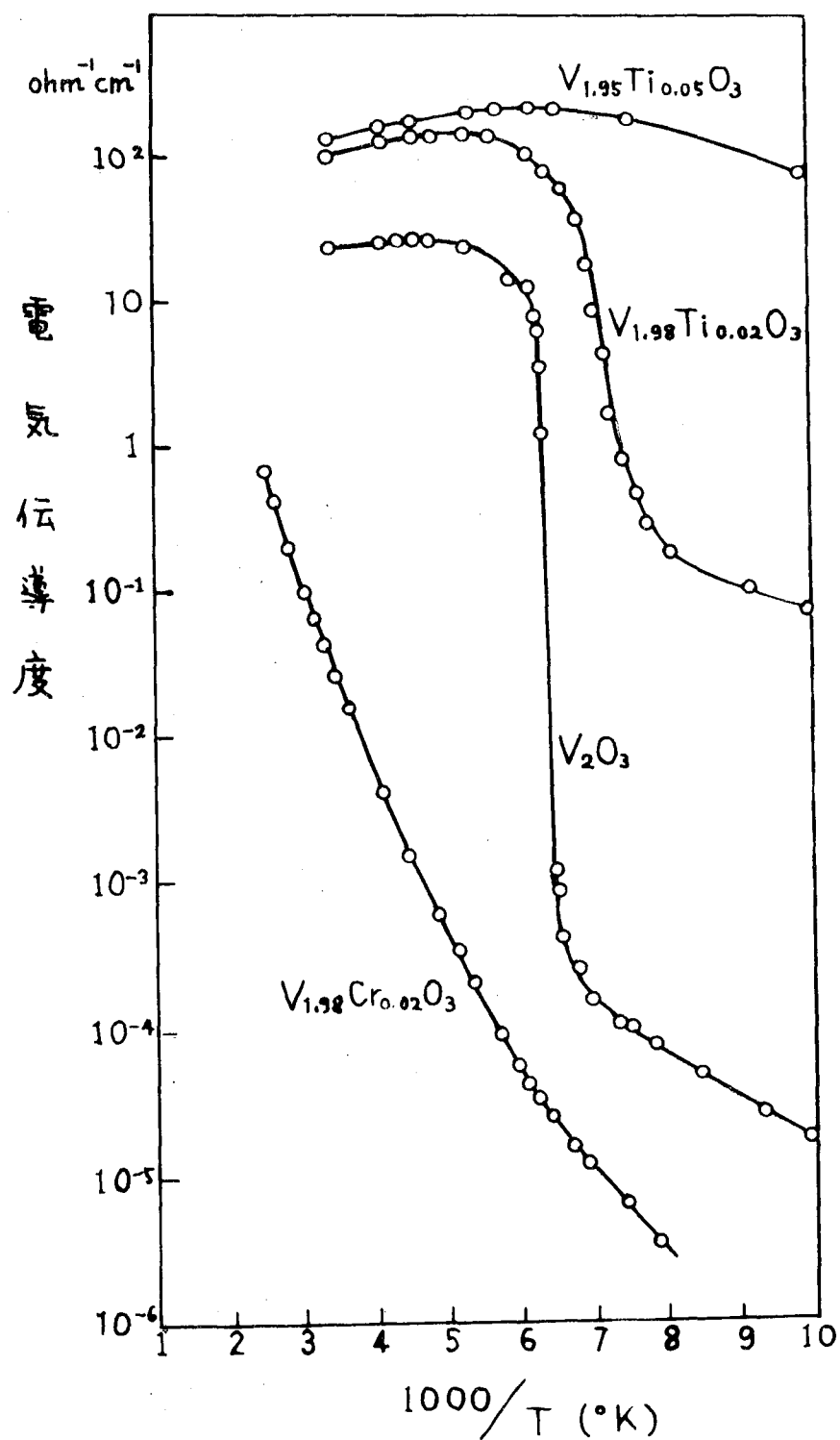


図 5. V_2O_3 およびその固溶体の電気伝導度

のではなく、 V_2O_3 から僅かでも Cr_2O_3 よりになると、いままて縮退状態にあった荷電体が急にふる活性化エネルギーを与えないと伝導に寄与しないような状態になってしまうことを意味している。

この事を裏付ける事実として次に述べる熱起電力の測定結果がある。一般に遷移金属の酸化物のホール起電力は非常に小さく (10^{-7} Volt 以下) 測定しにくい。これは易動度が極めて小さいためと考えられ、 NiO などに用いるいわゆるホッピングモデルの提唱⁷⁾を促したものであるが、このような遷移金属酸化物では荷電体の符号の決定などにはよく熱起電力の測定値が利用される。熱起電力の測定は試料に温度差を与えて両端に生ずる起電力を測る記であるが、それには電圧端子のリード線が必要であるから、実際に測定される値はリード線として用いた金属の熱起電力と試料の熱起電力との差であって、試料の絶対熱起電力ではない。しかし一般に金属の熱起電力は数 $\mu V/deg$ 程度の小さな値であるから、通常は無視されている。本実験では電圧端子として Ag 線を用いた。 Ag の絶対熱起電力は $0^\circ C$ で $1.3 \mu V/deg$ 、 $100^\circ C$ で $2.0 \mu V/deg$ であるから、 $0^\circ C$ 以下では $1 \mu V/deg$ 以下であると考えるとよい。試料内の温度差は試料両端に押し付けた二つの熱電対 (銅-コンスタンタン) によって、両端の温度を別々に与えるだけ時間の間隙をおかずに測った。温度の下降速度は毎分 $1^\circ C$ 程度であるのに対し、スイッチを切り換え、電位差計のドラムを新しい平衡位置にもってくるまでに要する時間はせいぜい 5 秒程度であるから、測定時間のずれによる誤差は $1^\circ C$ 以下に押えられている。起電力は stoichiometric な V_2O_3 の高温相および Ti_2O_3 を固溶した試料の全温度領域では最小目盛 $0.1 \mu V$ の低電圧用電位差計を用い、 V_2O_3 の低温相の抵抗が大きな領域では振動容量型電位計を用いた。

観測された熱起電力の符号から荷電体の正負を決定する仕方は次のように考えるとよい。いま荷電体が電子の場合を考えよう。図 6 のように試料の両端に温度差を与えると、電子は右にいくほど高いエネルギー準

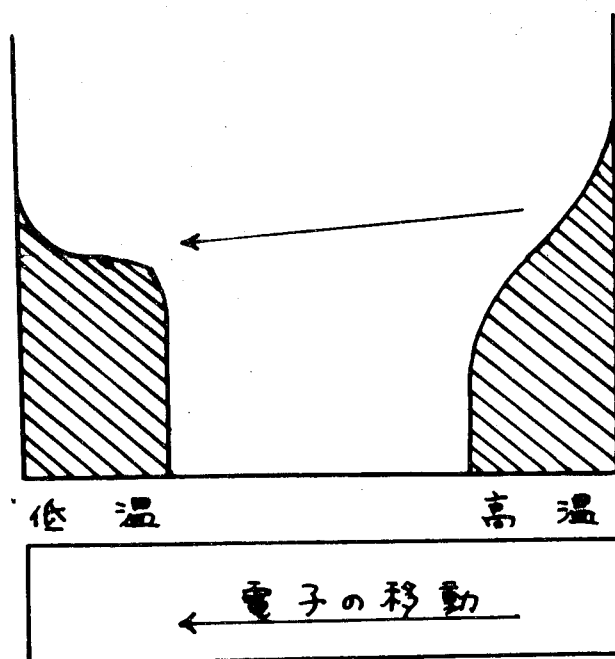


図 6 . 試料に温度差があるときの
電子のエネルギー分布

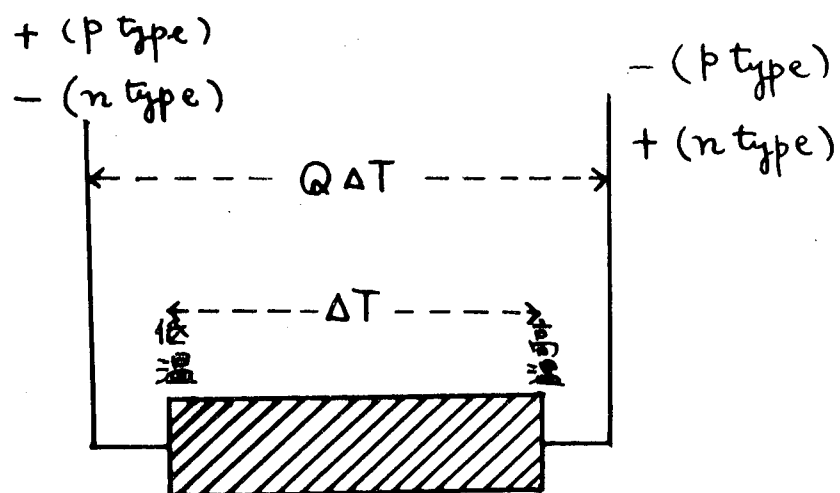


図 7 熱起電力の符号と荷電体の符号

位まではねみげられているから、電子全体のエネルギーは右と左とでアンバランスになる。このエネルギーのアンバランスは電子が右から左に移動することによって緩和される。すなわち左端の方が右端よりも電子濃度が大きくなる。したがって温度の低い方が、高い方が+とでる。荷電体が空孔の場合は全く逆になる。そこで正負の符号に関しては図7のごとく機械的に決めることができる。

V_2O_3 ならびに 1 mole %, 2.5 mole % の Fe_2O_3 を固溶した V_2O_3 の熱起電力の測定結果を図8に示す。この結果によると V_2O_3 は高温ではp型で金属特有の小さな値を示すが、転移点以下では符号がn型に変わり、絶対値は大きくなる。極く最近の Mac Millan⁸⁾ の報告によれば V_2O_3 の低温相の熱起電力の符号は試料の焼成温度によって異なり、 $1250^\circ C$ 以下で焼成した試料では転移点以下で熱起電力の符号が正であるが、 $1300^\circ C$ 以上で焼いた試料では負になっている。わけわけが測定した試料は $1400^\circ C$ で焼成したものであるが、 $1250^\circ C$ 以下の焼成温度では完全な V_2O_3 になっていないのである。Stoichiometric な V_2O_3 が転移点以上ではp型、転移点以下ではn型であることは、 V_2O_3 に Fe_2O_3 を固溶させて電子の数を減らした試料ではp型になり、逆に Cr_2O_3 を固溶させて電子の数を増やした試料ではn型になることも矛盾しない。

つぎに断熱^(型)熱量計によって低温の比熱測定をした結果、図9に示すように $-100^\circ C$ を中心として鋭い比熱異常が観測された。異常熱量は 258 cal/mole であった。

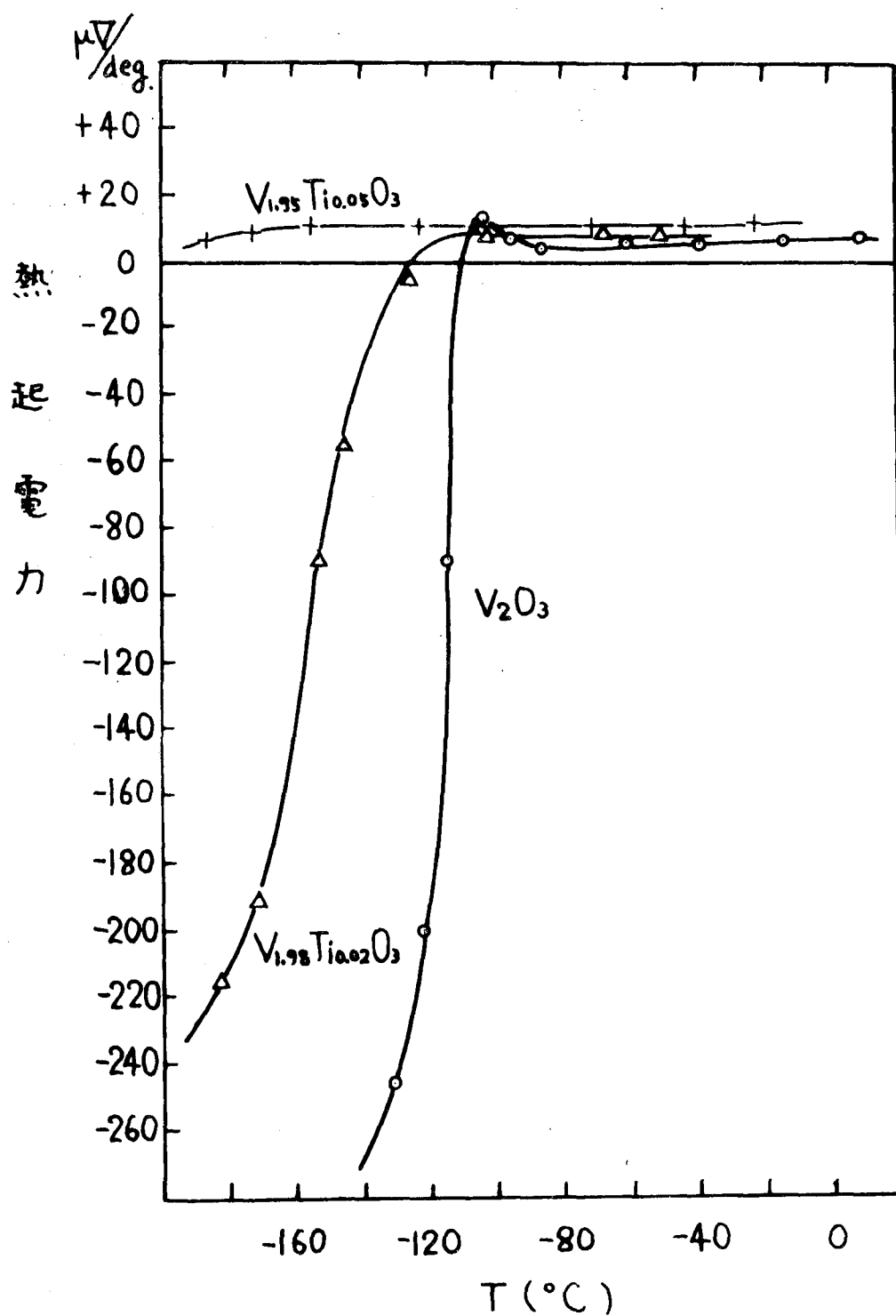


図 8. V_2O_3 およびその固溶体の熱起電力

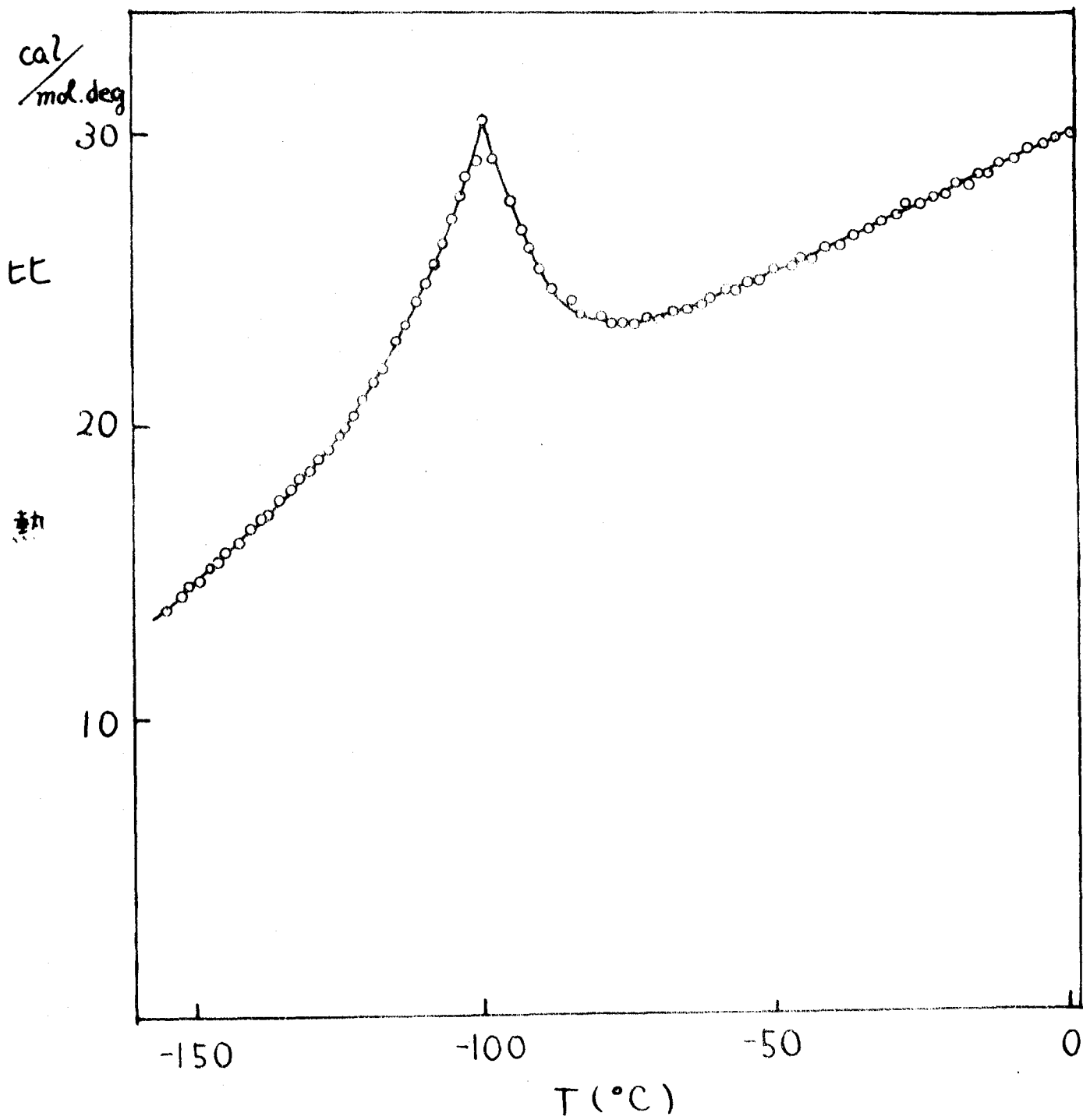


図 9 V_2O_3 の比熱.

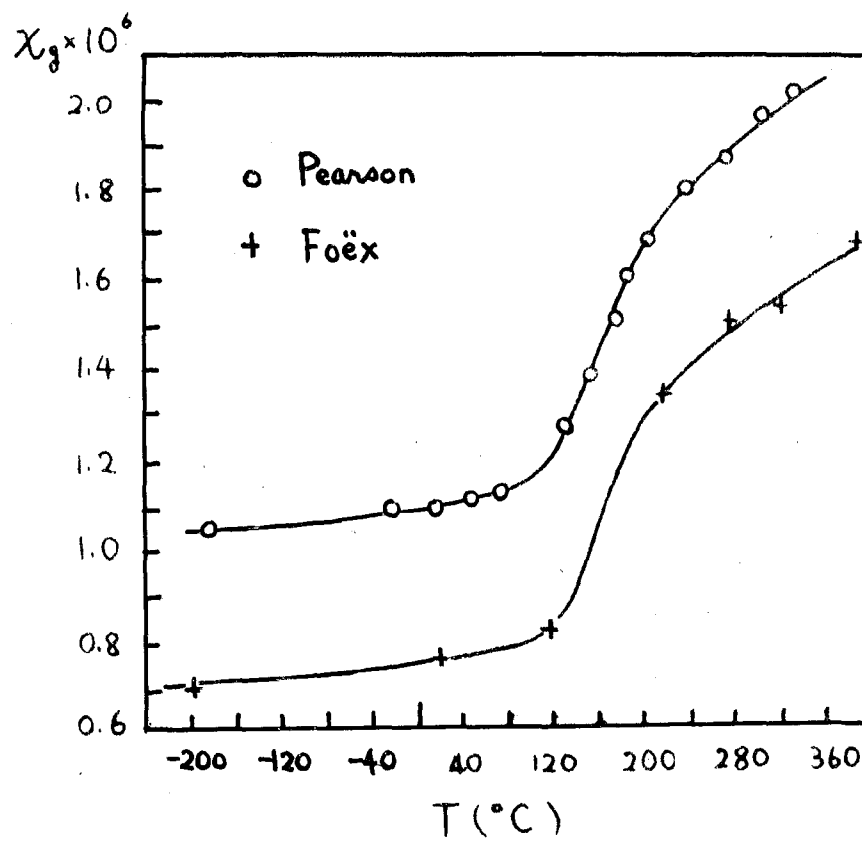
オ 3 章 Ti_2O_3 の相転移

§ 3.1 はしがき

Ti_2O_3 も V_2O_3 と同じコランダム型の結晶構造をもち、 160°C 近傍で諸物性に異常を示す。すなわち温度をあげていったとき、 160°C において電気伝導度が急激に1桁大きくなり²⁾、帯磁率も段階的に大きくなる⁹⁾ (図10)。格子定数は菱面体対称を立方対称として考えたときの C_{hex} 軸方向に伸び、 a_{hex} 軸方向に縮む^{(図11)⁹⁾}。 V_2O_3 と同じく帯磁率の温度依存性から最初この転移点は反強磁性の Néel 点と考えられたが、室温ならぬに液体窒素温度における中性子線回折の結果何らのスピン整列も認められず¹⁰⁾、現在では反強磁性^{中性}であるとする見方は否定されている。 V_2O_3 においてもそうであるがこの種の電気伝導度に着しい変化をもたらすような転移では、転移点で単位格子の体積変化がおこっているか否かが問題である。そこで Ti_2O_3 の熱膨張の測定を行い、転移点付近の様子を調べた。また Ti_2O_3 の研究を始めた当時、 Ti_2O_3 の転移と V_2O_3 の転移は同種類のもの¹¹⁾で、両者の固溶体においては転移点が連続的につながるものと考え、 Ti_2O_3 に V_2O_3 を固溶させ転移がどのように変わるかを試した。結果は予想に反して、 Ti_2O_3 における異常は微量の V_2O_3 を加えることによって観測されなくなり、 Ti_2O_3 の高温相がすべての温度領域で安定になるように見えた。また伝熱型熱量計を用いて比熱異常を調べた。それらの結果を述べる。

§ 3.2 試料作製と測定

試料作製法は V_2O_3 と同じ粉末冶金法で、最終回の焼成条件は 1450°C 6時間である。 Ti_2O_3 - V_2O_3 固溶体についての X 線回折の結果は Ti_2O_3 に 2.5 mole %, 5 mole %, 10 mole % の V_2O_3 を固溶させることによって、室温における格子定数 a_{hex} , C_{hex} は図12¹¹⁾ に示すような急激な変わり方をし、Vegand's law より著しくはずれている。しかも a_{hex} 軸方向に縮み、 C_{hex} 軸方向に



14 10. Ti_2O_3 の熱膨率

(Pearson⁹⁾, Foëx¹⁾ に よる)

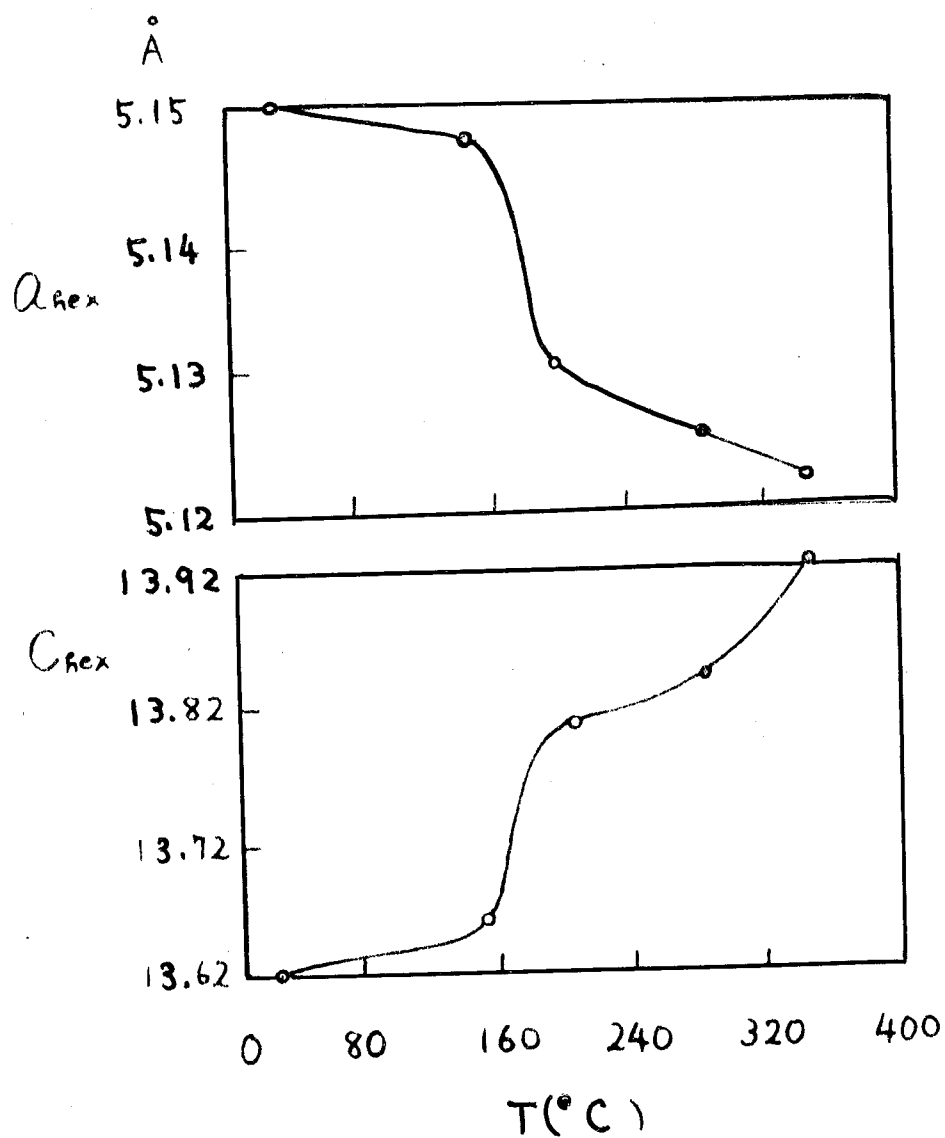
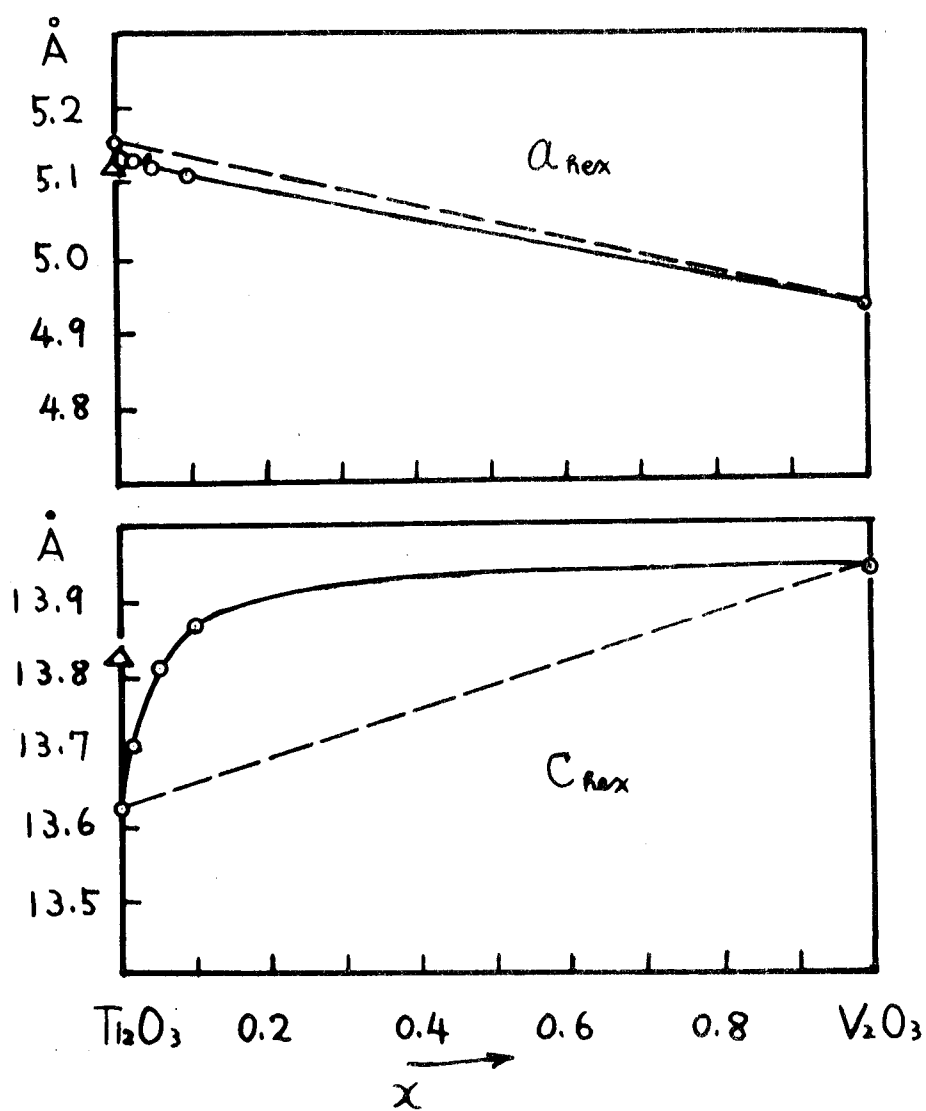


図 11. Ti_2O_3 の格子定数の温度依存性

(Pearson⁹⁵ による)



□ 12. $(1-x)Ti_2O_3 - xV_2O_3$ 固溶体の格子定数

伸びる変わり方は純粋な Ti_2O_3 の格子定数の転移点以上での変化と同じである。
(図で Δ 印は Pearson によるもので、 280°C における Ti_2O_3 の値である)

電気伝導度は四端子法で測定した。測定温度範囲は液体窒素温度から 300°C までである。 Ti_2O_3 ならぬに僅かの V_2O_5 を固溶させた試料についての測定結果を図13に示す。これによると Ti_2O_3 では電気伝導度は 180°C 近傍で階段的な増加を示すが、 $2.5\text{ mole } \%$, $5\text{ mole } \%$ の V_2O_5 を固溶させた試料では電気伝導度の絶対値は増加し、 180°C における異常は鮮明でなくなり、 $10\text{ mole } \%$ の V_2O_5 を固溶させた試料にいたっては 180°C 以下においてはむしろ金属的な温度依存性を示している。この事実と格子定数に用いる上述の結果とを考え合わせると、 Ti_2O_3 に僅かな V_2O_5 を入れた固溶体と純粋な Ti_2O_3 の高温相とでは、結晶構造の上でも電子のふるまいの上でも似た状態にあるといえよう。 Ti_2O_3 の熱起電力の測定では図14に示すごとく転移点以下ではp型で大きく、転移点以上ではn型で $10\mu\text{V}/\text{deg}$ 程度の小さな値である。この結果は Yahia¹²⁾ の結果とも一致している。

転移点近での体積変化は、Pearson の X線の結果を仔細に検討してみると、温度上昇のとき転移点近傍で体積収縮をしていることが判るが、これを直接的に観測するために、熱膨張の測定を行った。測定方法はコロと光学デコも利用した普通の方法である。結果は図15に示すように 180°C を中心として線膨張係数が負になっていることが判った。さらに伝熱型熱量計で Ti_2O_3 の比熱を測定した。¹³⁾ 断熱型熱量計では試料容器とそれを包む外函との間に温度差がでさないうように常に外側のヒーターの電流を調節しながら、試料温度が単位温度上昇するに要する時間を測る必要があるが、伝熱型熱量計では外函の温度と時間に対してある一定の仕方であげていけば、あとは外函と試料容器との間の温度差を測りさえすれば比熱を算出できる。¹⁴⁾ たゞ絶対測定でないために全く同じ条件で比熱の解っている標準物質についての測定を繰り返さなければならぬが、測定が機械的にできる点、又温度差を0にする事が加速度的に困難になる高温においてもその必要がない点な

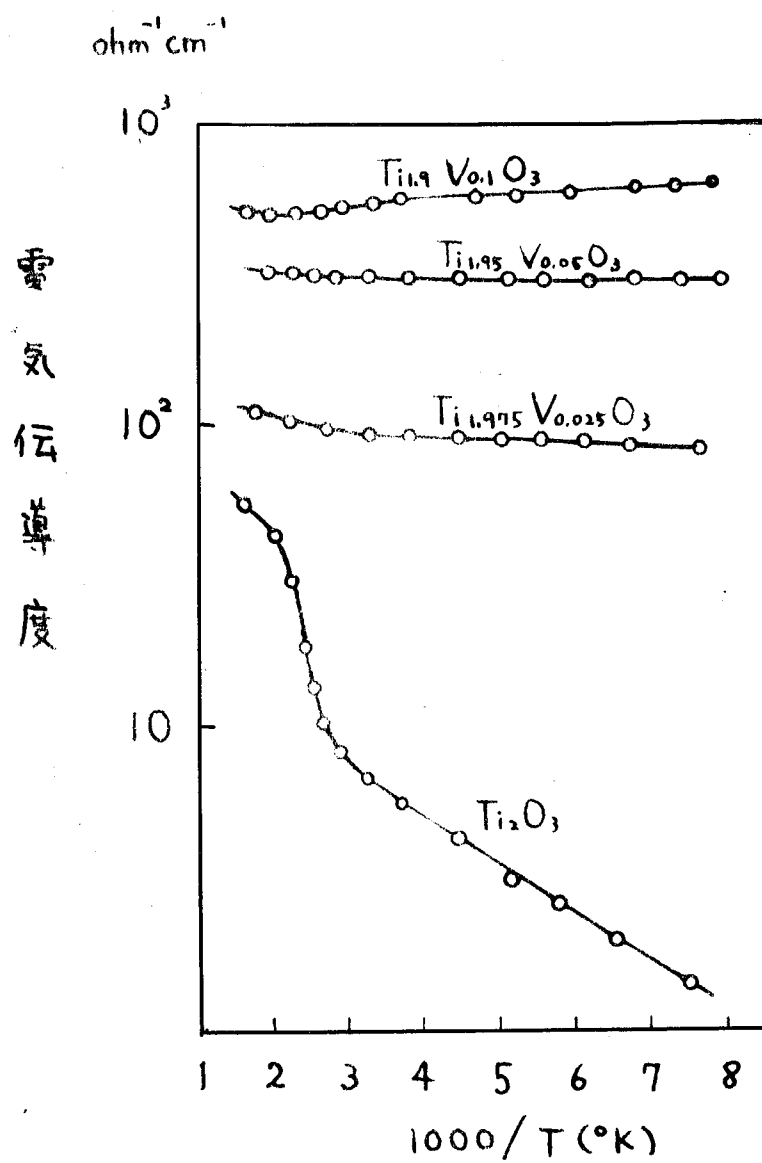


図 13 V イオンを含んだ Ti_2O_3 の電気伝導度

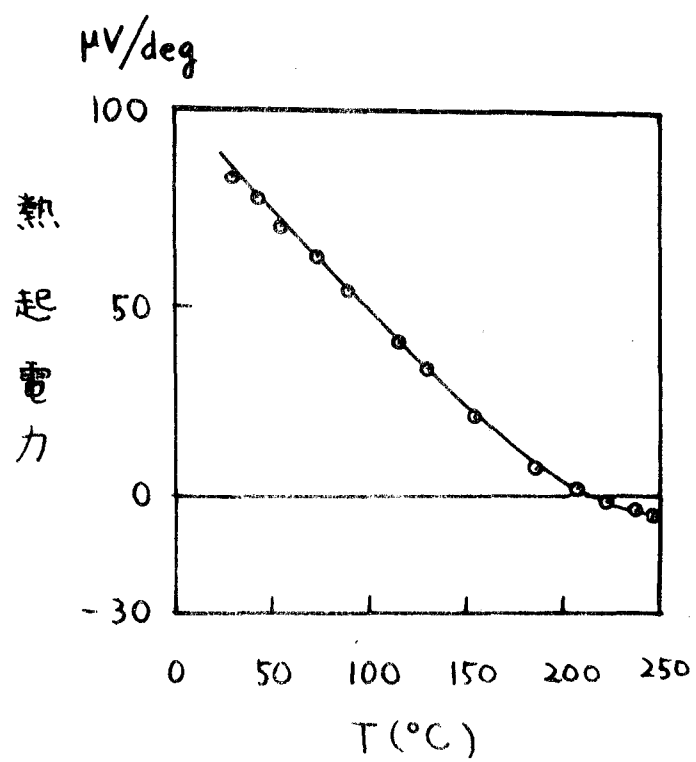
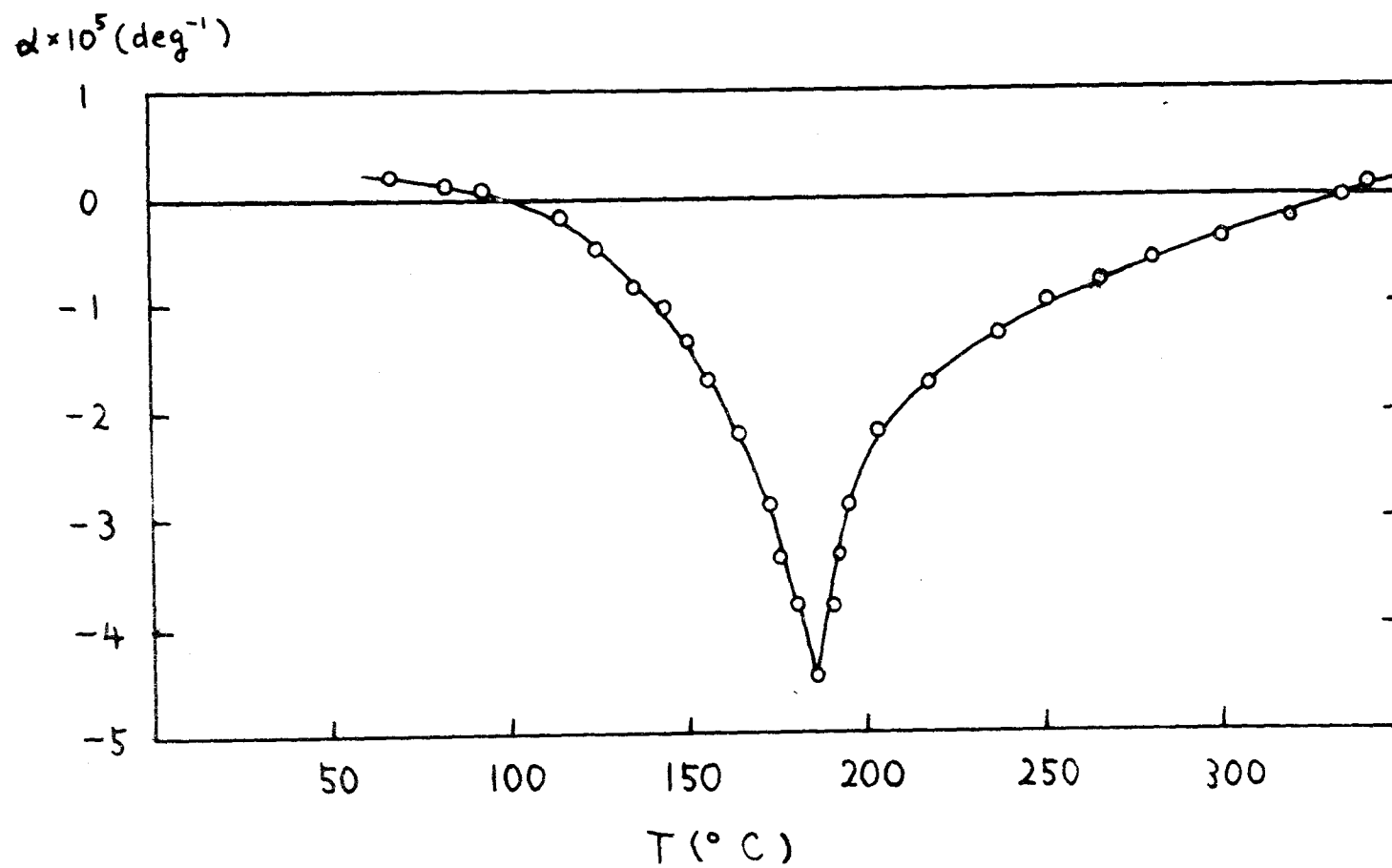
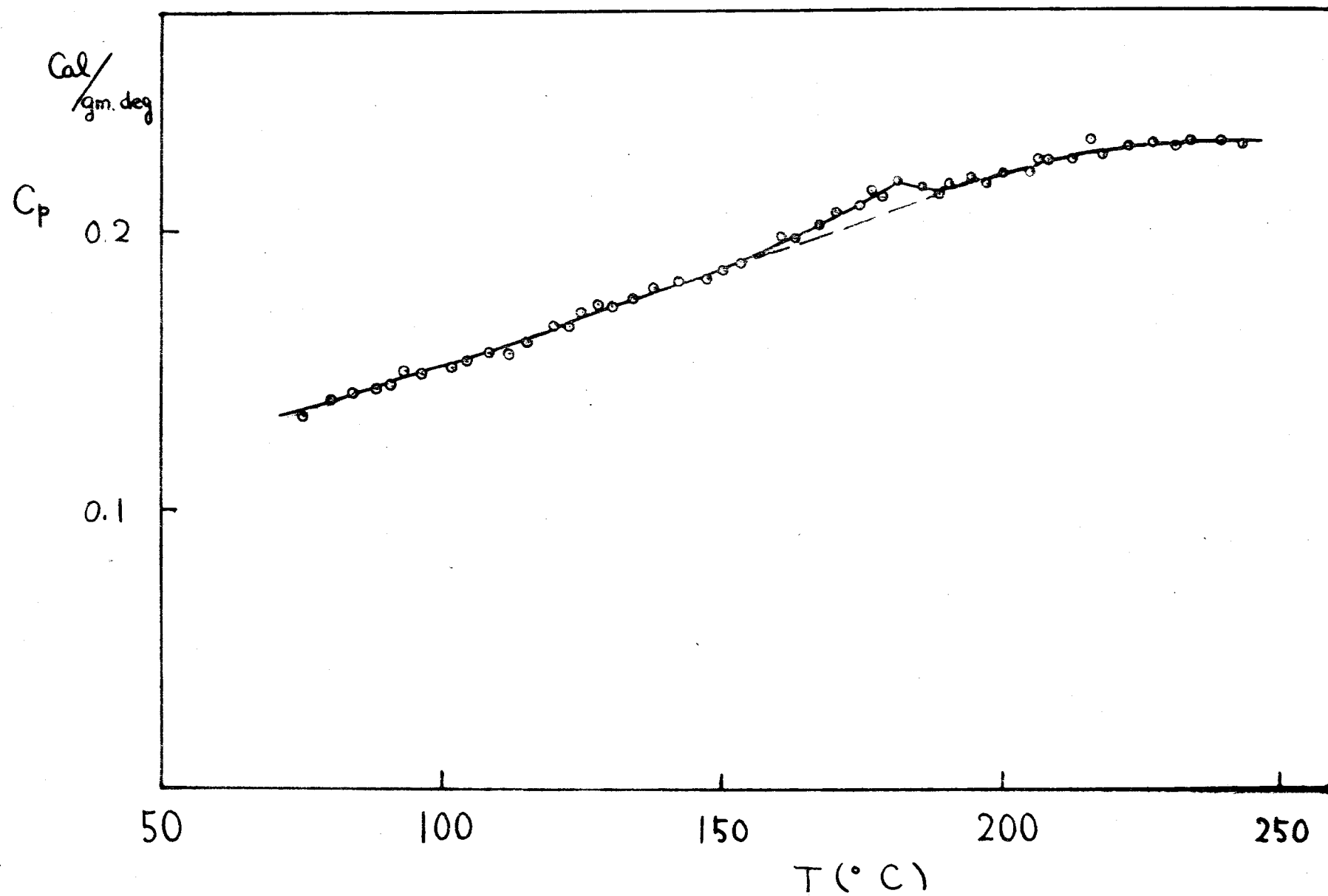


図 14. Ti_2O_3 の熱起電力



14) 5. Fe_2O_3 の熱膨張係数

とて、高温の比熱測定には適当と思われる方法である。こゝでは Al_2O_3 を標準物質として使用した。測定結果は図16に示すごとくで、 180°C 近傍に小さな異常が見られる。異常熱量は 36 cal/mole であった。

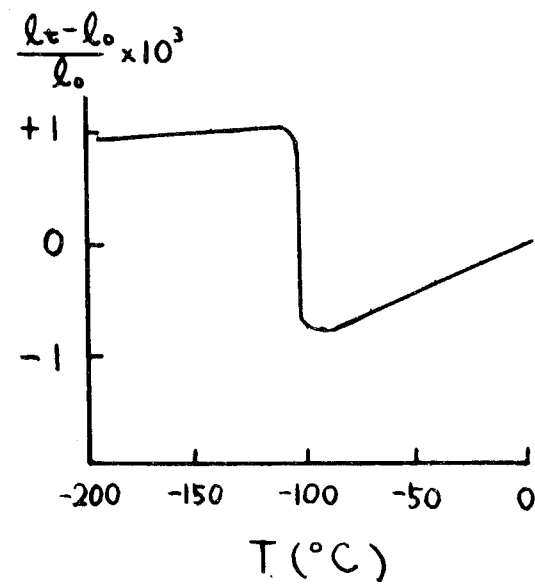


14 16 Ti_2O_3 の比熱

第4章 V_2O_3 , Ti_2O_3 の相転移に関する考察

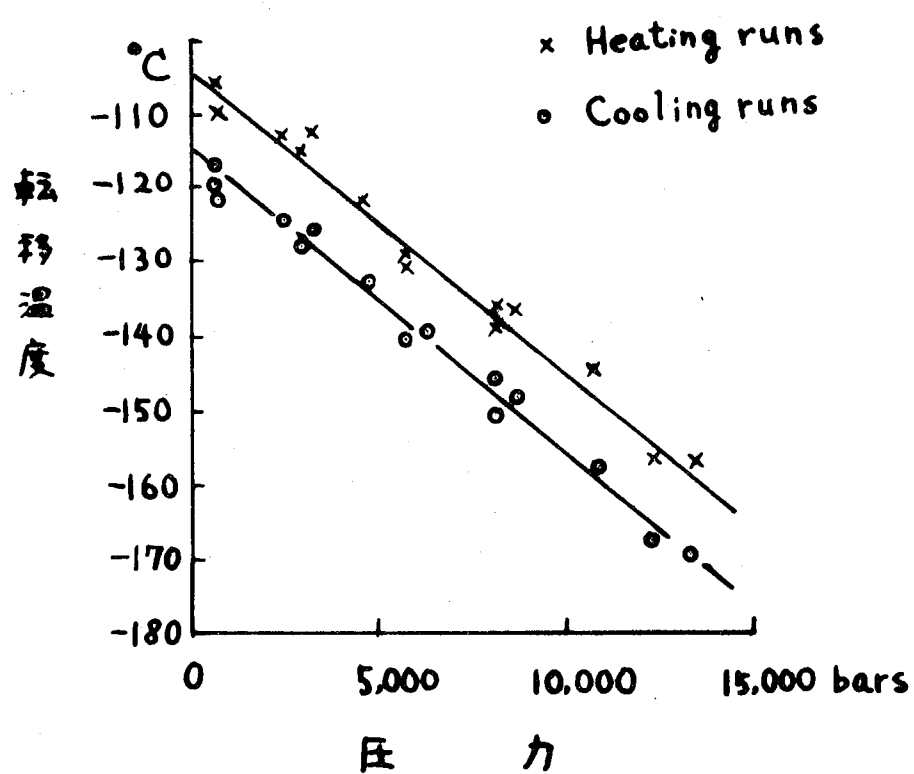
V_2O_3 , Ti_2O_3 が示す転移現象を要約すると、転移点は V_2O_3 が -110°C , Ti_2O_3 が 180°C で、前者の転移は急激で1次の転移と考えられるが、後者では 180°C を中心として $20^\circ\sim 30^\circ$ の温度範囲にわたってなだらかな転移がおきている。電気伝導度は V_2O_3 ではおよそ5桁、 Ti_2O_3 では1桁階段的に高温側が大きくなる。熱起電力は低温側では数百 $\mu\text{V}/\text{deg}$ の大きな値であるのに対し、高温側では符号が逆になり、かつ $10\mu\text{V}/\text{deg}$ 程度の金属の熱起電力と同じくらいの大きさになる。但しその符号の変化は V_2O_3 と Ti_2O_3 とでは逆で、 V_2O_3 は低温で n 型、高温で p 型であるが、 Ti_2O_3 では逆に低温で p 型、高温で n 型である。 Ti_2O_3 では低温相から高温相へ移るとき体積収縮があるが、 V_2O_3 についても Foëx¹⁵⁾ によって図17に示すような収縮が観測されている。またこれと関連して Austin¹⁶⁾ は V_2O_3 の転移の圧力効果も調べた結果、図18に示すように 13 Kbars 程度の圧力で転移点が -110°C から -160°C にまで下る事を報告している。このように高温相における原子間距離が低温相におけるそれよりも短くなっている事が、これらの物質が示す特殊な電気伝導の変化と本質的に関連をもっていると考えてよい。

以上が大体 V_2O_3 , Ti_2O_3 の転移点で示す諸物性の異常であるが、この相転移に対する本格的な考察は未だなされていない。先に述べたごとく、最初帯磁率の様相から低温側は反強磁性と考えられたため、Slater の NiO に関する理論¹⁷⁾ にならって、Morin²⁾ は低温側では反強磁性的なスピン整列によって、エネルギー帯が二つに割れ、下のエネルギー帯は電子によって完全に占められるが、上のエネルギー帯は空いたままであるため、低温相は絶縁体になり、高温相ではスピン整列がくずれてエネルギー帯のギャップがなくなり金属的になると考えた。しかしその後の中性子線回折によって低温相でスピンの整列が認められなかったため、この説の根拠は薄らいだといえる。現在、これらの物質は絶対に反強磁性体ではないと断言することはできない。



14 17 V_2O_3 の転移点での体積収縮

($F_{\text{ex}}^{(15)} = 53$)



14 18. V_2O_3 の転移点の圧力による変化
(Austin¹⁶⁾ による)

が、かりに反強磁性体としてもそれは非常に珍しいものであるから、 V_2O_5 に見られるような大きな異常の原因とは考えられない。又 Cr_2O_3 や NiO はよく知られているように絶縁体であるが、Slater や Morin の説に従うならば、 Cr_2O_3 や NiO も Néel 点以上では金属的伝導性をもってよい筈であるが、実験事実には Néel 点で電気伝導に著しい異常が認められていない。このような事情でこれらの酸化物の相転移とスピンの整列不整列にその原因を求めることは期待薄である。

⁶⁾ Goodenough は Ti , V のようなイオン半径の大きなイオンの酸化物では、 d 軌道のうちで重に縮退した t_{2g} 軌道による金属イオン間の直接交換相互作用が重要な役割を果たすと考え、この t_{2g} 軌道が高温では部分的にしかつまっていないエネルギー帯を形成し金属的電気伝導性をもたらすのに対し、低温では共有結合を形成し、陽イオンとリカこむ酸素イオンの八面体の対称中心の位置から陽イオンをずらして結晶転移をおこさせ、同時に電気的には絶縁体になるというモデルを考えた。そしてこのような陽イオン間の金属-共有結合転移は Ti_2O_3 では c 軸方向、 V_2O_5 では a_{hex} 軸方向でおきるとしている。しかし、陽イオン間の結合が何故高温では金属的結合で、低温では共有結合であるかについては何らその物理的根拠を明らかにしていない。

¹⁸⁾ Mott は一般的に結晶の原子間距離を変えるとき金属状態から非金属状態への転移がおこる可能性を論じ、 Ti_2O_3 や V_2O_5 の転移をその一つの例としている。図19に示すように金属状態のエネルギーと非金属状態のエネルギーとのカーブが異なる原子間距離で最小値をもつような形をとっているとする。両曲線の交差するところで転移がおこる。いま二つのエネルギーカーブの交差する体積 V_0 から僅かにずれた体積 V をもつとき、 $T=0^\circ K$ における電子1ヶ当りのエネルギーが金属状態と非金属状態ではそれぞれ

$$E_M(V-V_0)/V_0, \quad E_{NM}(V-V_0)/V_0.$$

であるとする。金属状態でのフェルミエネルギーを E_F とすれば電子比熱は

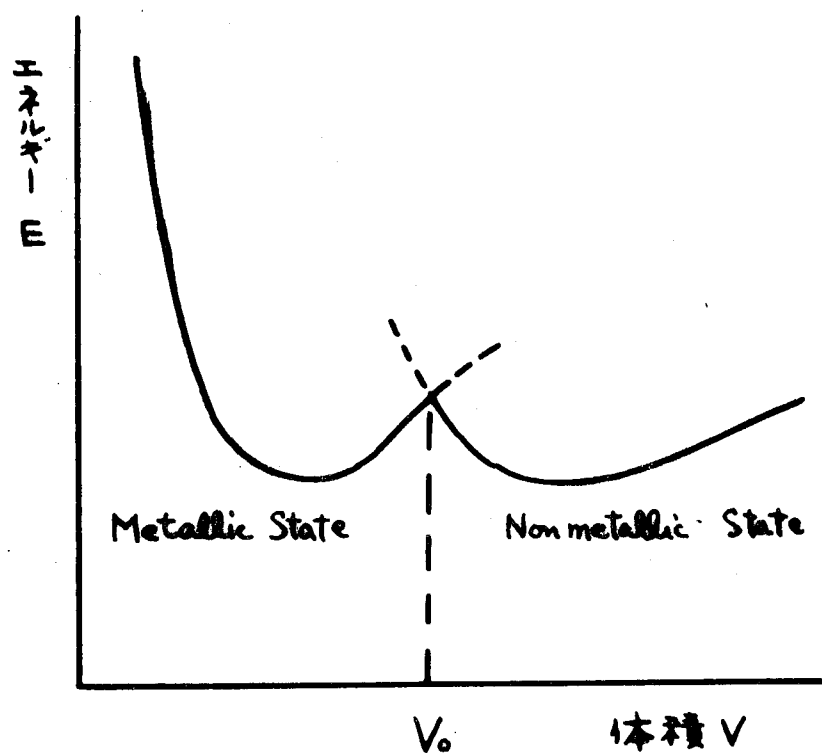


図 19. Mott⁽¹⁸⁾による金属状態と非金属状態の
エネルギー曲線 (模 4)

$$\frac{1}{2}\pi^2 k^2 T / E_f$$

であるから、エントロピーも同じ形になり、任意の温度における金属状態と非金属状態との自由エネルギーの差は

$$\Delta F = (E_M - E_{NM})(V - V_0) / V_0 - \frac{1}{2}\pi^2 k^2 T^2 / E_f \quad (2)$$

となる。従って温度が上昇するとある温度で非金属状態から金属状態への転移が実現する。このモデルは一応、低温相から高温相へ移るとき体積収縮がおこること、低温相で観測されるバンドギャップが高温相ではなくなることなどを説明できるが、どうしてこのような非金属状態が存在するかについて物理的根拠は明らかにされていない。

いずれにしてもこれらの酸化物の低温相では電子は NiO や CuO と同じような状態にあると考えられる。電子の易動度が小さくその平均自由行程が格子間隔と同じ程度の大きさになると、電子と格子振動との相互作用および電子間相互作用も大きく効いてくる筈である。 Ti_2O_3 や V_2O_3 が転移で体積変化を示すことはある意味で電子と格子歪みの相互作用が働いていることを示唆するし、*stoichiometric* な組成のときにはのみ転移現象が鮮明に見られるのは一種の電子相関と考えることができる。*stoichiometric* な組成では結晶のなかの電子の数は結晶内の金属イオンの数の丁度整数倍だけあることになる。例えば理想的に *stoichiometric* な V_2O_3 では結晶内のどの V イオンにも丁度2つの価電子が付属していて、あるイオンでは1つしかないというようなことがない。このようなときに電子がイオンからイオンへ *transfer* するには跳び移る先にはどこも電子がつまっているから、どこかのイオンに束縛されている電子を追い出さないと移れない。しかしその電子が跳び移るためには又どこか他のイオンに空席ができないと跳び出られないという訳で、結晶全体の電子が各イオンに束縛 (*trap*) された状態が一種の凝縮状態として実現する可能性がある。Mott の仮定した非金属状態が一電子近似によるバンドの計算からでてくるものか、ここに述べたような

電子相関を考えなければ導き出せないものかははっきり判らないが, stoichiometric な組成の物質でのみ転移が鮮明に見られるという事実からは後者の可能性もかなり強い。また Ti_2O_3 や V_2O_3 ではこのような凝縮状態がある温度以上で解離するが, Cr_2O_3 , Fe_2O_3 ではこの状態が高温でも安定で解離しないのは何故かという疑問も生じ, かなり本質的な問題をばらんでいる。

こゝでは Ti_2O_3 , V_2O_3 のみを取りあげたが, このような転移は VO_2 , VO などでも観測されている。VO は stoichiometric な試料は作製が困難なために実験例が少ないが, 結晶構造が簡単であるから今後は VO の研究に主力が注がれるべきであろう。同時に既製の半導体や金属の理論に留まらず, かなり掘り下げた立場からの理論的考察が今後に期待される。

第II部 Perovskite 型複合酸化物の研究

第I章 緒 論

物性物理学の領域でこれまでに遷移金属酸化物の研究がなされたのは、
 量ともに磁性と強誘電性の分野が圧倒的であった。磁性は Neel に
 よってフェリ磁性が発見されてから、その実用的な意味ともあいまって、非
 常に広範囲に且つ組織的に研究が行われ、酸素イオンを通じた磁気結合の機
 構に関してかなり進んだ理解がなされている。研究される物質も、岩塩
 型、Corundum 型、Perovskite 型、Spinel 型、Garnet 型さらには Plumbo-
 ferrite 型などあらゆる結晶構造のものに眼が向けられ、殆んどすべての遷移
 金属酸化物が反強磁性、強磁性あるいはフェリ磁性であることが確認されて
 いる。一方これらの酸化物中の²⁰⁾磁気結合の機構については、超交換相互
 作用の機構が Anderson¹⁹⁾ によって唱えられ、その後 Slater,²⁰⁾ Goodenough,²¹⁾
 Anderson-Hasegawa,²²⁾ Zener²³⁾ により次々と新しい機構が提出されたが、
 これらはいずれも用いたモデルが単純であり、実際の結晶中の d 電子の軌
 道の性質をかなり省略して論じているため、具体的に何れの酸化物について
 実験事実とつきあわせるまでに精密化された理論とはいえない。²⁴⁾ Kanamori
 は正八面体対称の結晶場の中におかれた d 及び p 電子の軌道の対称性を考慮
 して、上述の超交換相互作用の各機構を整理し、一応何れの実際の物質につ
 いてその磁気結合が強磁性的であるか反強磁性的であるかを予言している。²⁵⁾
 しかしながら、この理論と対比できる実験結果は有名な (La-Sr)MnO₃ 系
 固溶体ほか二三しかなく、現在まだその是非を確定的に判断できるに到って
 いない。

²⁶⁾²⁷⁾²⁸⁾

酸化物強誘電体研究の歴史は 1943 年の BaTiO₃ の強誘電性の研究に

端を究める。この物質はそれ以前から知られていた強誘電体であるロソ
 シェル塩や KH_2PO_4 に較べて、結晶構造的に簡単であるために特に注目され
 びて、誘電的性質だけでなくあらゆる物性の研究が行われ、かなり深入っ
 た議論がなされてきた。強誘電性の問題はその定義によることが多い。考
 えるならば、 $\sigma = 1$ に自発分極を何故もつかということ、 $\sigma = 0$ に分極が零場
 によって反転する際に分極に関係するイオンがどのような経路をたどるかの
 位置に移るかということに帰することが出来る。酸化物強誘電体では自
 発分極が結晶内の $+$, $-$ のイオンの相対的な変位によるものであり、その変位が
 Curie 温度で消滅して常誘電性相に移る訳であるから、 σ の問題の酸化物
 強誘電体においてはイオンが何故自発変位をふるまうかという問題に還元され
 る。実際 Balafoutis²⁹⁾ の理論は Slater の局所場の計算を初めとして、最近
 の Cochran³⁰⁾ あるいは Andersen³¹⁾ の格子力学的な取り扱いによる理論に到る
 で、すべてこの問題をめぐって展開されてきたと云ってよい。Cochran³²⁾
 の理論に呼応して、特に最近遠赤外吸収³³⁾ や中性子線非弾性散乱³⁴⁾ による強誘
 電性に関連した格子振動の不安定なモードを検出しようとする試みがなされ
 て、未だ確定的な結果は出ていないが、問題は益々尖鋭化して来た。こ
 かしながら SrTiO_3 が強誘電性を示さないのに何故 Balafoutis の強誘電体であ
 るのかという形で疑問を提出するならば、それは飽くまで Balafoutis のに基
 合の問題であって、今後にはふたつイデオの実験、見通しによる理論と
 を要する難問である。

強磁性、強誘電性あるいはその他のあらゆる物性分野において、今後
 研究を進めていく方向としてはいくつか考えられる。その一つは新しい
 測定手段を開拓し、あるいはこれまで知られている測定方法をも問題の解決
 に重要な手がかりを与えるものばとくどく適用して、求めているような知
 見を得ることである。磁性体における Mössbauer 効果、中性子線回折な
 ど、また酸化物強誘電^体における遠赤外吸収³³⁾ や中性子線非弾性散乱³⁴⁾ による
 格子振動の周波数分散の測定などはその例であろう。他の一つは新

物質の開拓である。これまで物理研究者からは鉛と顧みられていないような物質もとりにあげて、その新しい属性を見出し、それを物性論的な立場から調べていくことは、境界領域の開拓という意味からだけでなく、現在物性論で問題になっている分野の解明に新しい手がかりを与えるという意味から云っても、極めて重要である。上記の強磁性や強誘電性の分野では特にこの事が強調されなければならないであろう。

以下で取り上げる物質はいずれも天然には産せず、人工的にのみ作られる物質である。結晶構造は Perovskite 型構造を基礎としているから比較的簡単で、しかも後述するようないろいろなイオンを作画的に入れ換えることができるから、これらの物質の物理的性質に対して何らかのイオンが果している役割を抽出して調べることもできるから、非常に有利な物質群であるといえよう。

Perovskite 型酸化物は ABO_3 の化学式で表わされ、図 1-1 に示すような構造をもつ。理想的な立方晶系の Perovskite 構造は空間群 O_h - $Pm\bar{3}m$ に属するが、イオンが多少変位したり格子全体として歪みが生じると Pseudoperovskite 型結晶と呼ばれる。

しかも実際には鉛とすると PbO の Perovskite 型酸化物は多少とも変形してきて、変形してこない方がむしろ例外であるといえるかも知れない。

表 1-1 に Perovskite 型酸化物を A , B の 2 種の原子価の組合わせによつて、 $A^I B^IV O_3$, $A^{II} B^{IV} O_3$, $A^{III} B^{VI} O_3$ の 3 種類に分けて示した。

ところで Perovskite 型酸化物の B サイトには 2 種の B' , B'' サイトを置き換えた酸化物をこの論文では今後 "Perovskite 型複合酸化物" と呼ぶことにする。分子式で書くと $A(B'_x B''_{1-x})O_3$ ということになる。

B' , B'' が同じ原子価のイオンの場合には、通常 x は 0 から 1 の範囲の任意の値をとることができる。

$Pb(Te_{1-x}Zr_x)O_3$ などがその例で、この場合はむしろ固溶体と呼ぶ方が適切である。

しかし B' , B'' イオンの原子価が異なる場合、 x は定まった値しかとれない。

$A^{II} B^{IV} O_3$ ゲルマニウムを例にとると、 B' , B'' イオンの原子価が平均して 4 価になるためには $A(B'_{2/3} B''_{1/3})O_3$

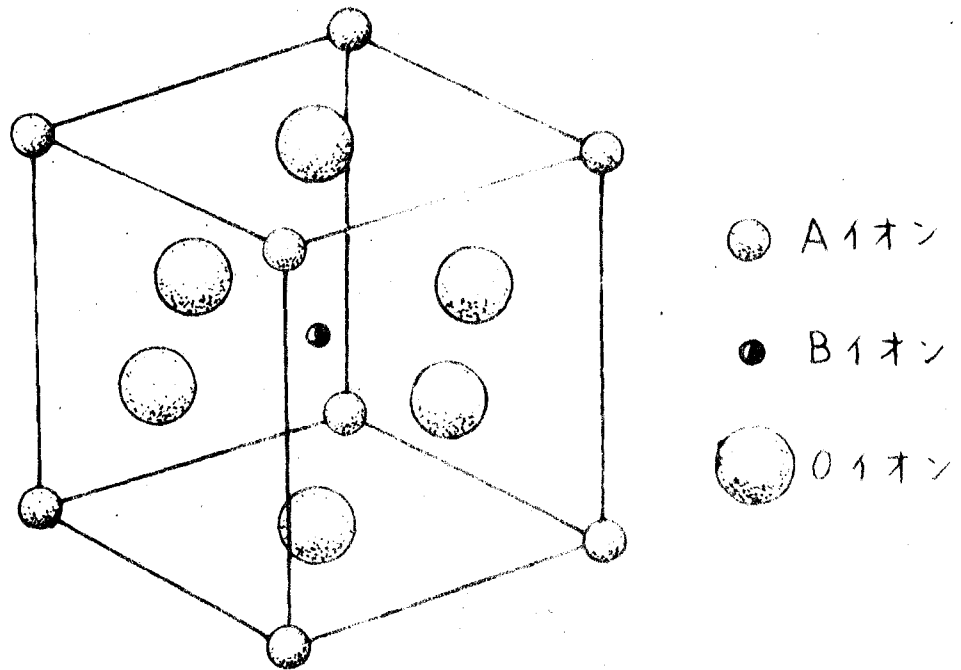


図 1.1 Perovskite 型 ^晶構造

$A^I B^V O_3$	$KTaO_3$ $KNbO_3$ $NaTaO_3$ $NaNbO_3$ $NaWO_3$
$A^{II} B^{IV} O_3$	$CaTiO_3$ $CaZrO_3$ $CaHfO_3$ $SrTiO_3$ $SrZrO_3$ $SrHfO_3$ $BaTiO_3$ $BaZrO_3$ $BaHfO_3$ $BaThO_3$ $BaCeO_3$ $PbTiO_3$ $PbZrO_3$ $PbHfO_3$ $SnTiO_3$
$A^{III} B^{III} O_3$	$LaCrO_3$ $LaMnO_3$ $LaFeO_3$ $LaCoO_3$ $LaNiO_3$ $YCrO_3$ $YMnO_3$ $YFeO_3$

表 1.1 ABO_3 Perovskite 型酸化物

$A(B_{0.5}^{III} B_{0.5}^{IV})O_3$, $A(B_{\frac{1}{3}}^{II} B_{\frac{2}{3}}^{IV})O_3$ などである。

最近このような複合酸化物で強または反強誘電性³⁵⁾を示すものがいくつも見出され、この方面での研究の素材が急激に増大した。この物質も結晶化学的な立場から眺めるならば、 B' , B'' イオンの配列がまず問題になる。 B' , B'' が同じ原子価のイオンの場合には、固溶イオンの配列は統計的に全く不規則と考えられ、事実種々の固溶体系において B' , B'' イオンが規則配列をしている例は見出されていない。しかし B' , B'' イオンの原子価が異なる場合には、イオン間の静電エネルギーとイオンの大きさの相異に显ずく格子歪みによる弾性エネルギーは二種イオンの規則的配列を有利とし、エントロピー項は逆に不規則配列を有利とし、両者の兼ね合いで規則あるいは不規則配列が決まる。A イオンの原子価が 2, B' , B'' イオンの原子価が平均して 4 の場合の複合酸化物は、強誘電体、反強誘電体およびそのいずれでもないものに分類して表 1.2 に載せた。そのなかで下線を施したものは B' , B'' イオンが八面体位置を交互に占めるような $NaCl$ 型の規則配置をとっているものである。この表によると原子価数の差が 4 のときは例外なく規則配列となすが、差が 2 のときは規則的に配列する場合と不規則になっている場合とがある。容易に想像されるように、イオン半径の違いが大きいために規則配列が実現しやすいであろう。

さて、このような B' , B'' イオンの配列に関する特殊な事情はこの型の複合酸化物の物性にいろいろな形で反映される。そのなかで最も単純に取り扱うことのできるのは磁気的性質であろう。 B' , B'' イオンは valence Compensation さえ満足していればどんなイオンの組み合わせでもよいわけだから、 B' , B'' イオンとしていろいろな磁気的イオンを選び、酸素を媒介としてそれらのイオンの間に働く磁気的相互作用を調べることができる。但しこの場合は B' , B'' イオンが規則配列をしている方が好ましい。この論文ではそのなかの興味深い一例として強磁性的性質を示す $Ba(Fe_{0.5}Re_{0.5})O_3$ ととりあげ、その磁気的性質を調べた結果から 100% 磁性の可能性を論じた。

強誘電体	$\text{Pb}(\text{Fe}_{\frac{1}{2}}\text{Ta}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3^*$ $\text{Pb}(\text{Fe}_{\frac{1}{2}}\text{Nb}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Sc}_{\frac{1}{2}}\text{Ta}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Yb}_{\frac{1}{2}}\text{Nb}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}}\text{Ta}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{M}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Zn}_{\frac{1}{2}}\text{Nb}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Ni}_{\frac{1}{3}}\text{Ta}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Ni}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{W}_{\frac{1}{3}}\text{Fe}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$
反強誘電体	$\text{Pb}(\text{M}_{\frac{1}{2}}\text{W}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Y}_{\frac{1}{2}}\text{Nb}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$
その他	$\text{Ba}(\text{Ca}_{\frac{1}{2}}\text{W}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{Zn}_{\frac{1}{2}}\text{W}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{Ni}_{\frac{1}{2}}\text{W}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{Co}_{\frac{1}{2}}\text{W}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{Ni}_{\frac{1}{2}}\text{Mo}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{La}_{\frac{1}{2}}\text{Ta}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{Yb}_{\frac{1}{2}}\text{Ta}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{Co}_{\frac{1}{2}}\text{Mo}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{Fe}_{\frac{1}{2}}\text{Ta}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{Fe}_{\frac{1}{2}}\text{Nb}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{Fe}_{\frac{1}{2}}\text{Re}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3^*$ $\text{Ba}(\text{Zn}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ $\text{Ba}(\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ $\text{Sr}(\text{Ni}_{\frac{1}{2}}\text{W}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3^*$ $\text{Sr}(\text{Co}_{\frac{1}{2}}\text{W}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3^*$ $\text{Sr}(\text{Zn}_{\frac{1}{2}}\text{W}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3^*$ $\text{Sr}(\text{Ni}_{\frac{1}{2}}\text{Mo}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Sr}(\text{Co}_{\frac{1}{2}}\text{Mo}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3$ $\text{Sr}(\text{Fe}_{\frac{1}{2}}\text{Re}_{\frac{1}{2}})\text{O}_3^*$ $\text{Sr}(\text{Zn}_{\frac{1}{3}}\text{Ta}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$

————— FP は B', B'' イオンが規則配列をもつもの

* FP は本論文でとりあつるもの

表 1.2 Perovskite 型 複合酸化物

次にこの種の酸化物で最初から関心が払われていた強誘電体の例として $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ をとりあげ、この物質と PbTiO_3 あるいは PbZrO_3 との固溶体についての研究から、この強誘電性が PbTiO_3 のそれと同じ種類のものであることを確認した。またこの酸化物においては Fe , Ta イオンの配列が不規則であるが、この場合 *ferric-para* の転移が普通の場合と異って、3次の転移と呼び得るようななだらかな転移を示すことを認めた。

最後にとりあげる $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ は、室温で正方対称をもつところから強誘電性の可能性が期待され、X線による構造解析と誘電的性質、電気伝導度、磁性などの測定を行った結果、 160°C で正方対称から立方対称に変わり、その温度ですべての物性に僅かな異常が観測されるが、誘電測定の結果から強誘電体でないことを結論した。更にこの結晶歪みが *Jahn-Teller* 効果によるものではないかとの推測から、 Ni イオンを Co , Zn イオンで置き換えた物質をつくったが、これらの物質も室温で正方対称をもち、結晶歪みは *Jahn-Teller* 効果によるものではないことが判った。一般にこのような強誘電性にも *Jahn-Teller* 効果にもよらない結晶歪みの機構を考える場合、歪みの変位の1次には比例する振動エネルギーを仮定すればよいこと、そしてそのような振動の例として結合電子と格子歪みとの相互作用が可能性のあることを論じた。

第2章 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ の磁性

§ 2.1 はしがき

Perovskite 構造を基にした化合物の磁性研究で、まず注目されるのは超交換相互作用である。この構造における磁氣的相互作用は酸素イオンを媒介とする最近接 B イオン間の 180° 超交換相互作用が主役を演じ、オニ近接イオン間の相互作用や直接交換相互作用は無視できる程度に小さいと考えられる。この意味では Perovskite 構造は MnO , FeO , CoO , NiO などの NaCl 型構造をもつ結晶よりも好都合である。NaCl 型構造では 180° 超交換相互作用の他に $[110]$ 方向の直接交換相互作用や 90° 超交換相互作用も同程度の大きさと張り合っているから、磁氣的機構を調べる上ではむしろ簡単でない。

Perovskite 型酸化物の磁性研究の歴史は 1950 年の Jonker, Van Santen²⁵⁾ による LaMnO_3 系固溶体における強磁性の発見に始まるといえよう。これが酸化物強磁性（フェリ磁性は別として）として最初のものであったから俄かに注目をあびて、それ以後この系統の物質について数多くの実験的、理論的研究がなされた。いま B イオンが鉄属イオンである場合に限定して、B イオン間の磁氣的相互作用の実験的に得られた結果を表 2.1 に示す。表の中で $\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{3+}$ の組合わせは LaMnO_3 の La^{3+} と Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} などで置換することによって Mn^{4+} , Mn^{3+} を共存させたものであり、 $\text{Cr}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$ は LaCrO_3 と LaMnO_3 との固溶体などで実現するものである。

Kramers³⁶⁾, Anderson¹⁹⁾ によって唱えられた本来の超交換相互作用の考え方によると、酸素の電子が一つ B' イオンのあいたレベルに Hund の法則に従って移り、残った酸素の電子のスピン磁気モーメントが反対側の B' イオンとの間に Heisenberg 型の直接交換相互作用をするわけであるから、B, B' イオンの 3d 殻が共に半分以上電子が満たされているときは反強磁性的、共に半分以上のときは強磁性的、片方が半分以上、片方が半分以上のときは反強磁

両陽イオンの電子数	イオン組合せ	相互作用
$d^3 - d^3$	$\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$	Antiferro
	$\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{4+}$	Antiferro
$d^3 - d^4$	$\text{Cr}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$	Ferr
	$\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{3+}$	Ferro
$d^4 - d^4$	$\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$	Antiferro
$d^4 - d^5$	$\text{Mn}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$	Antiferro
$d^4 - d^6$	$\text{Mn}^{3+} - \text{Co}^{3+}$	Ferro
$d^4 - d^7$	$\text{Mn}^{3+} - \text{Ni}^{3+}$	Ferro
$d^5 - d^5$	$\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$	Antiferro
$d^5 - d^6$	$\text{Co}^{4+} - \text{Co}^{3+}$	Ferro
$d^6 - d^6$	$\text{Co}^{3+} - \text{Co}^{3+}$	Para
$d^7 - d^7$	$\text{Ni}^{3+} - \text{Ni}^{3+}$	Para

表 2.1 酸素イオンを挟んだ二つの鉄族イオンの間の磁気的相互作用

性的相互作用をなす筈である。しかし実際の物質では表 2.1 に示すように、3d 殻が共に半分以上の場合、反強磁性的相互作用を示すものと強磁性的相互作用を示すものとが混在して簡単でない。この破綻を避けるため、Anderson-Hasegawa²²⁾ は 3d 殻が半分以上の場合にも反強磁性的相互作用が現われる機構を考えた。またこれとは別に Zener²³⁾ は LaMnO_3 系固溶体に現われる強磁性の原因として、 Mn^{3+} , Mn^{4+} のスピンの平行なときには $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ の状態と $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ の状態とが量子的共鳴をする二重交換相互作用の機構を提案し、更に Goodenough²¹⁾ はこの固溶体が示す複雑な結晶歪みと磁性とを半共有結合という独特の機構を導入したモデルによって詳細に説明した。しかしいずれもある特定の物質に注目した理論であり、酸化物磁性体における磁気的相互作用の機構に対し統一的理解を与えるものではない。

Kanamori²⁴⁾ は上述の理論ではどうしても省略している正八面体対称をもつ結晶場の中で d 軌道レベルの splitting を考慮に入れて、Anderson, Goodenough, Anderson-Hasegawa などの各機構を整理した。すなわち、Anderson の機構では酸素イオンにできた π 磁気モーメントと B' イオンとの間には常に反強磁性的相互作用を仮定していた訳であるが、 B' イオンの d 軌道の分離を考えると酸素の p 軌道 ($p\sigma$, $p\pi$) と B' イオンの d 軌道 ($d\epsilon$, $d\gamma$) との間は直交性、非直交性によって交換エネルギーの値はそれぞれ正あるいは負になる。各組み合わせについて図示すれば図 2.1 のごとくなる。また従来の理論では酸素イオンから B' イオンへの電子の移行は結晶場を考えずに Hund の規則を優先させたが、結晶場の中での軌道の対称性を考えると、非直交の二つの軌道の間にはしか電子遷移はありえないから $p\sigma-d\gamma$, $p\pi-d\epsilon$ の組み合わせにおいてのみ電子遷移が可能である。Kanamori は以上のことを考慮して各機構を整理し、表 2.2 に示すような結果を得た。これによると d^3-d^3 のような B' , B'' イオンの d 殻に電子が共に半分以上しかつまっていない組み合わせでも反強磁性的相互作用が働くことが説明される。しかし一方では d^8-d^3 , d^5-d^3 が強磁性的であるという重要な予想にもか

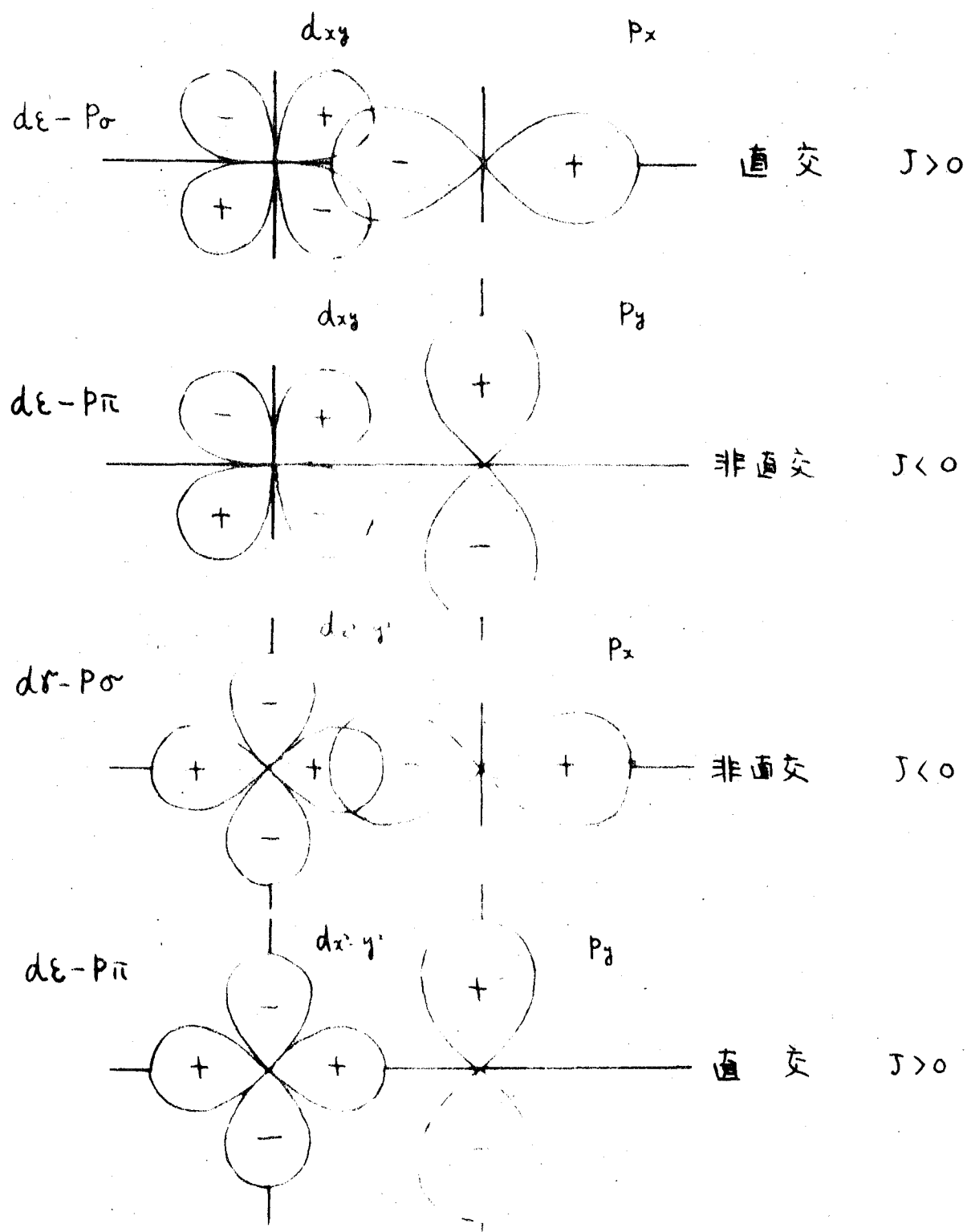


図 2.1 $d\varepsilon$, $d\delta$; $p\sigma$, $p\pi$ 軌道の対称性と直交関係
およびその間の交換エネルギーの符号

両陽イオンの電子数	両陽イオンの例	結合に bond と機構	各機構による超交換相互作用	全体の超交換相互作用
$d^3 - d^3$	$Mn^{4+} - Mn^{4+}$ $Cr^{3+} - Cr^{3+}$	σ -bond 及び π -bond A, G, A-H, S.	Antiferro	Antiferro
$d^8 - d^8$	$Ni^{2+} - Ni^{2+}$	σ -bond 及び π -bond A, G, A-H, S.	Antiferro	Antiferro
$d^5 - d^5$	$Mn^{2+} - Mn^{2+}$	σ -bond A, G, A-H, S. π -bond G, A-H, S. π -bond A	Antiferro Antiferro (weak) Uncertain (weak)	Antiferro
$d^8 - d^3$	$Ni^{2+} - V^{2+}$	σ -bond 及び π -bond A, G, A-H, S.	Ferro	Ferro
$d^5 - d^3$	$Fe^{3+} - Cr^{3+}$	σ -bond A, G, A-H, S. π -bond G, A-H π -bond A, S.	Ferro Antiferro (weak) Uncertain (weak)	Ferro
$d^6 - d^6$	$Fe^{2+} - Fe^{2+}$	σ -bond A, G, A-H, S.	Antiferro	Antiferro
$d^7 - d^7$	$Co^{2+} - Co^{2+}$	σ -bond A, G, A-H, S.	Antiferro	Antiferro

表 2.2 正八面体位置の陽イオン間の磁気的相互作用

A; Anderson, G; Goodenough

A-H; Anderson-Hasegawa S; Slater (Kanamori による)

かわらず、その実験事実がないというようなちぐはぐがあつて、完全な確証は与えられていない。今後まだまだいろいろなイオンの組合わせによつて実験データを集積していく必要があり、その意味でこゝにとりあげる Perovskite 型複合酸化物の磁性の研究は期待される。

最近 Longo, Wurd^{37) 38)} は B イオンの一つとして Re を含む複合酸化物 $A^{II}(B_{0.5} Re_{0.5})O_3$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ba$; $B^{II} = Ca, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd$) を合成し、X線回折と簡単な磁気測定の結果を報告している。その結果によると殆んどすべての物質が Perovskite 型構造をもち、Re と B イオンとは NaCl 型の規則配列をなしている。そして B イオンとして Cr, Mn, Fe を含むもののなかに強磁性的性質を示すものがあると報告している。彼等は二人とも化学者であつて主に結晶化学的な立場から研究を行つていて、磁性の詳細な測定は行つていないが、この種の物質は磁性や電気的性質についてはこれまで全然研究されておらず、しかも強磁性的性質を示すのであれば、 180° 超交換相互作用の例として重要な新しい事実を提供するものと考えられるので、試料作製は化学的にや、繁雑な過程を経なければならなかつたが、 $Ba(Fe_{0.5} Re_{0.5})O_3$ を作成し、その磁気的、電気的性質を測定した。

§ 2.2 試料作製と X 線回折

BaO , Fe_2O_3 , ReO_3 , Re の粉末を



の反応に必要な割合で混ぜて、石英管に真空封入し、 $800^\circ C$ で数時間反応させ、できたものをよく混ぜて再び真空に封じ込め、 $1000^\circ C$ で反応を完了させる。原料のうち、 BaO は BaO_2 を真空中で $900^\circ C$ で 5 時間熱して還元させた。 Fe_2O_3 の作成には特に注意を払つた。電解鉄を硝酸に溶かし、長時間かゝつて煮詰め、硝酸鉄とし、これを $800^\circ C$ ぐらいに熱処理すると酸化鉄に変わる。一般に市販されているヘマタイト (Fe_2O_3)

にはマグネタイト (Fe_3O_4) が混入されているが、上の方法で得たものは熱処理の温度をあげすぎない限りマグネタイトを含んでいないことが判った。
 ReO_3 は Re_2O_7 と Dioxane ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) に溶かし、これを熱して分解し、 ReO_3 を作るという方法をとった。

できた試料は黒色の粉末で、これを $\text{CuK}\alpha$ の X 線で回折した結果は図 2.2 に示すごとくである。図において (111), (311), (331) など奇数ばかりからなる指数の回折線は本来の Perovskite 型構造にはない線である。最も低角度にでている回折線は面間隔に直すと、本来の perovskite 型構造と考えたときの (111) (図では (222) の指数をつけてみる) の面間隔のちょうど 2 倍になっているところから、これらの extra line が格子の 2 倍の周期をもつ超格子線であることが暗示される。そこで Fe イオンと Re イオンを八面体位置に交互に入れた超格子構造を考えよう。よく指数づけることができる。結局具体的に描くと図 2.3 に示すような構造である。結晶の対称性は立方対称で、格子定数は $8.05 \text{ \AA}$ であった。各回折線について構造因子を計算すると表 2.3 のようである。さらにこれを基にして粉末法に適用される X 線回折強度の式**

$$\frac{I_e}{I_0} = \frac{e}{8\pi R} \left(\frac{Ne}{mc^2} F(hkl) \right)^2 \lambda^3 P V \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta} \cdot \cos \theta \cdot A \quad (2.1)$$

のなかで、回折角に依存する因子 $F(hkl)^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta} \cdot \cos \theta$ を計算し、同じ表に載せた。ここで各記号は

I_e : デバイゼーラ一環の弧長の長さに関与したエネルギー

I_0 : 入射 X 線のエネルギー

R : カメラ半径

N : 1 cm^3 中の単位格子の数

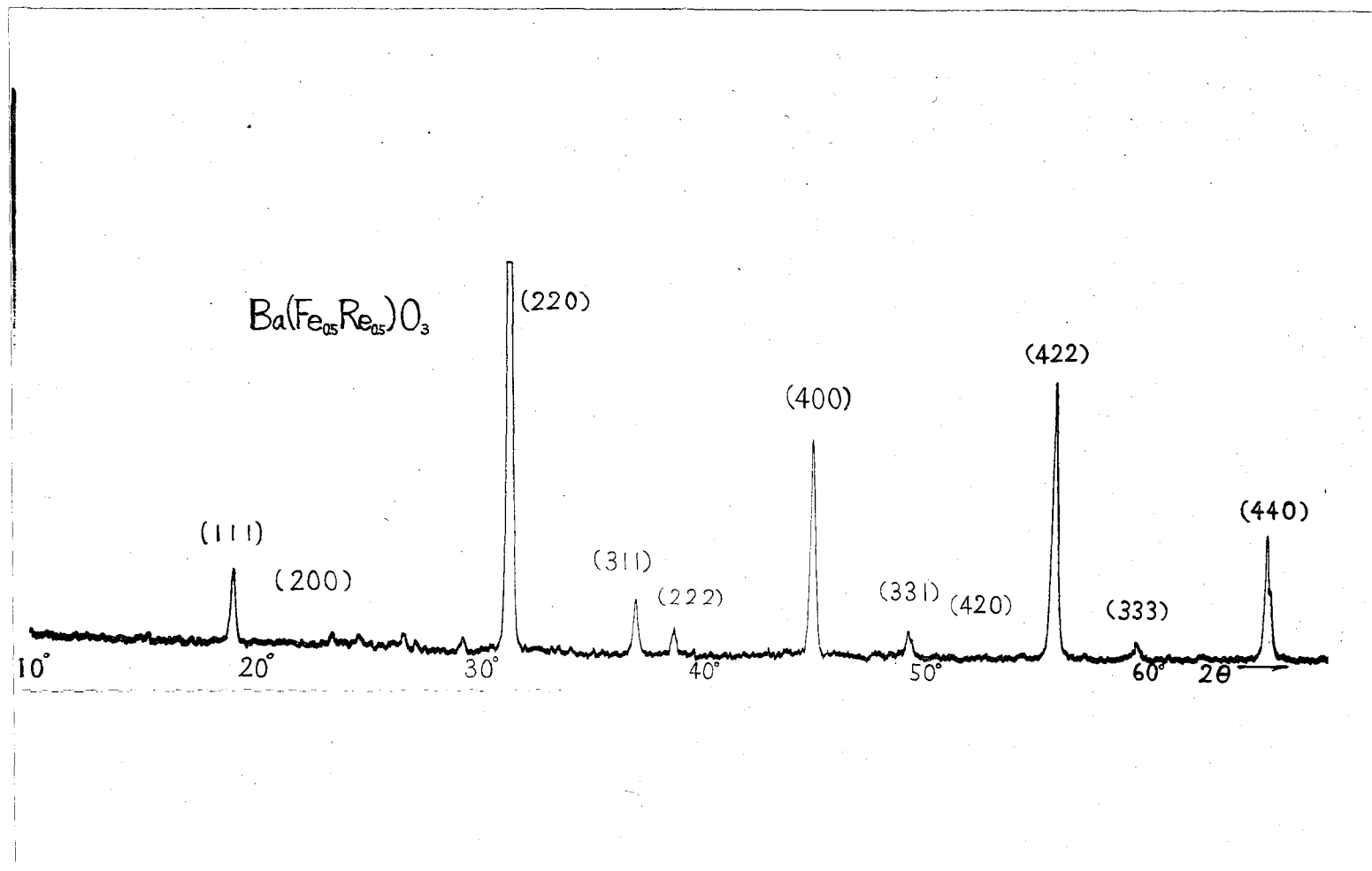
e, m : 電子の荷電および質量

c : 光速

$F(hkl)$: 構造因子

* H. Nechamkin and C. F. Hiskay, "Inorganic Syntheses" Vol. III McGraw-Hill Book (1960) P. 186.

** 藤原 仁 物性物理学講座 Vol. 12 共立出版 (1959) P. 50.



14 2.2 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ の X 線回折模様

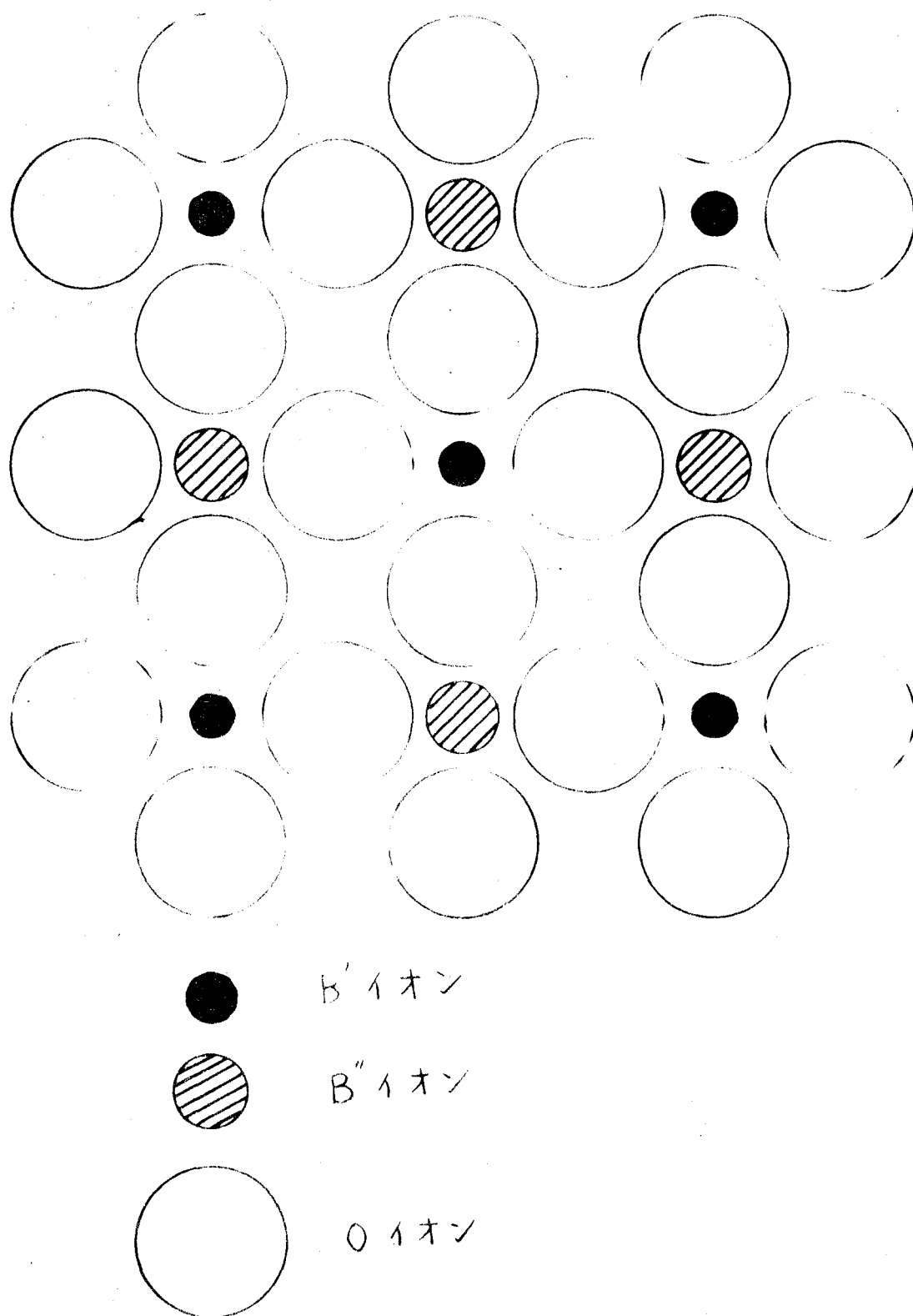


図 2.3 Perovskite 型複合酸化物の (100) 面における B', B'' イオンの規則配列

$h k l$	$F(h k l)$		$I_{hkl} = F(hkl)^2 p \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta} \cos \theta$
111	$4(f_{Fe} - f_{Re})$	-191.2	3,640,000
200	$8(f_o - f_{Ba}) + 4(f_{Fe} + f_{Re})$	30.0	65,000
220	$8f_{Ba} - 4f_o + 4(f_{Fe} + f_{Re})$	756.0	50,900,000
311	$4(f_{Fe} - f_{Re})$	-172.4	1,830,000
222	$4(f_{Fe} + f_{Re}) - 8f_{Ba} - 24f_o$	-198.2	974,000
400	$8f_{Ba} + 24f_o + 4(f_{Fe} + f_{Re})$	786.8	6,170,000
331	$4(f_{Fe} - f_{Re})$	-160.8	844,000
420	$8(f_o - f_{Ba}) + 4(f_{Fe} + f_{Re})$	18.0	16,000
422	$8(f_{Ba} - f_o) + 4(f_{Fe} + f_{Re})$	527.6	6,810,000
333	$4(f_{Fe} - f_{Re})$	-150.0	211,000

表 2.3 $Ba(Fe_{0.5}Re_{0.5})O_3$ の構造因子と回折強度の計算値.

原子散乱因子 $f_{Ba^{2+}}$, $f_{O^{2-}}$, $f_{Fe^{2+}}$, $f_{Re^{6+}}$ の値は

鈴木 皇 日本物理学会誌 13 (1958) 793.

掲載の表を参照した.

λ : X線の波長

p : 面の重複数

$\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}$: 偏光因子

A : 吸収因子

である。また(400)回折線と基準とした各回折線の強度比の観測値と
その計算値と比較して図2.4に示す。これによると観測値と計算値の一
致は概ねよく、Fe, Keの規則配列は完全であると考えてよい。

§ 2.3 磁気測定

a) 測定方法

測定は磁気天秤法によった。電磁石のポールピースはN. Davy³⁹⁾
によって考案されたもので、水平方向の磁場の2乗の勾配が一定であるよう
に設計されている。縦方向には磁場はゼロである。ポールピース間
隔は可変で2cmから8cm程度まで変えられるが、液体窒素用のデュワービン
や高温測定用の炉をポールピース間に入れて測定温度を変えるために5cmの
ギャップを必要とした。この装置の最大磁場は電流7.5 Aで4200 Oeで
ある。電磁石電源は16 V 50 Hzで、回路を用いて数分後には安定
する。又多少の変動は直列に入れた大容量のヘリコイル型増動抵抗を変
化させることにより制御が可能であり、結局磁場の変化を±20 Oe以下に
おさえることができる。図2.5に模式的に描いた磁気天秤の構造を示す。
アームの中央から下に伸びたガラス管、試料容器のついた石英管を挿入して固
定させ、磁場中におかれた試料には水平方向の力が働いて、天秤を支えるま
わりに回転させるトルクとなる。アームの端には永久磁石(炭素鋼を焼
き入れし、5000 Oeで着磁したもの)が取り付けられてあり、永久磁石の矢は補
償電流を流す線輪の中に入れてある。試料に働く力によって生じたトル
クをこの磁石と線輪との間に働く力によって相殺する。相殺する零乗の
決定は光学でこの方法によった。試料の磁化の大きさは二つのトルクが

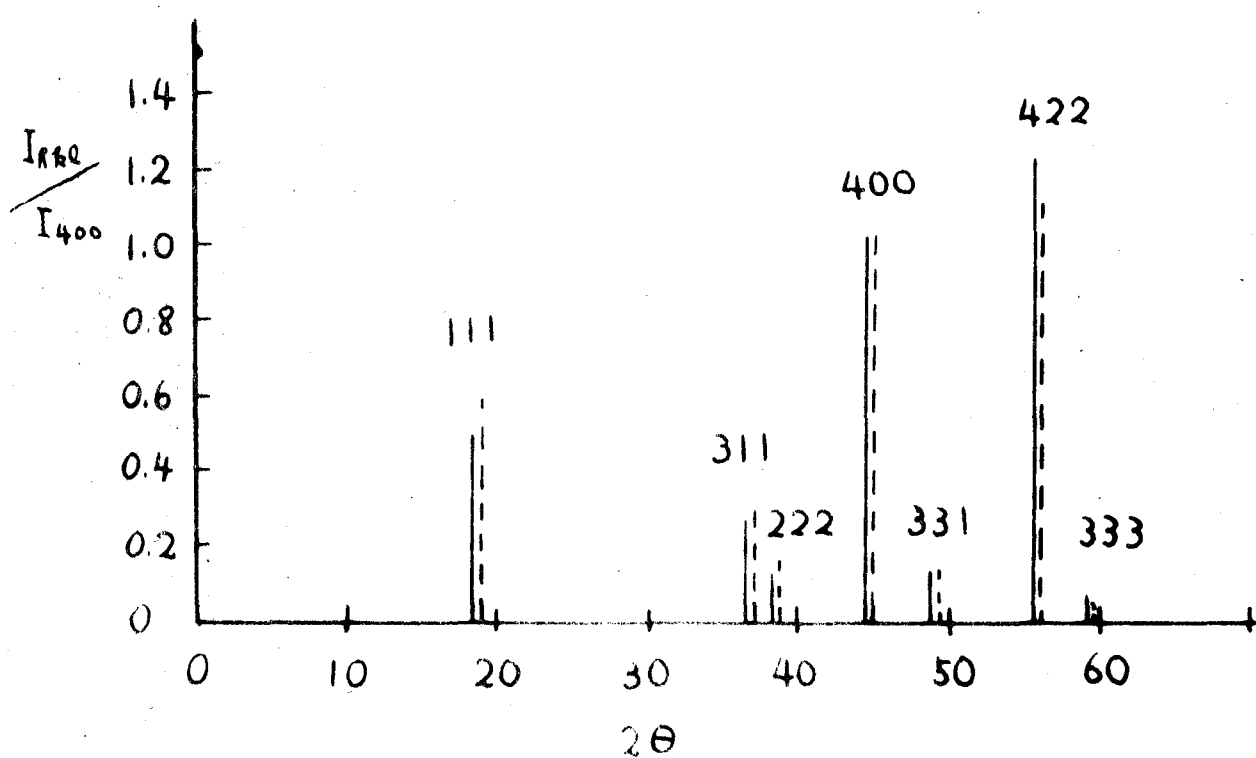


図 2.4 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ の X 線回折強度の
観測値と計算値

(実線は観測値, 点線は計算値)

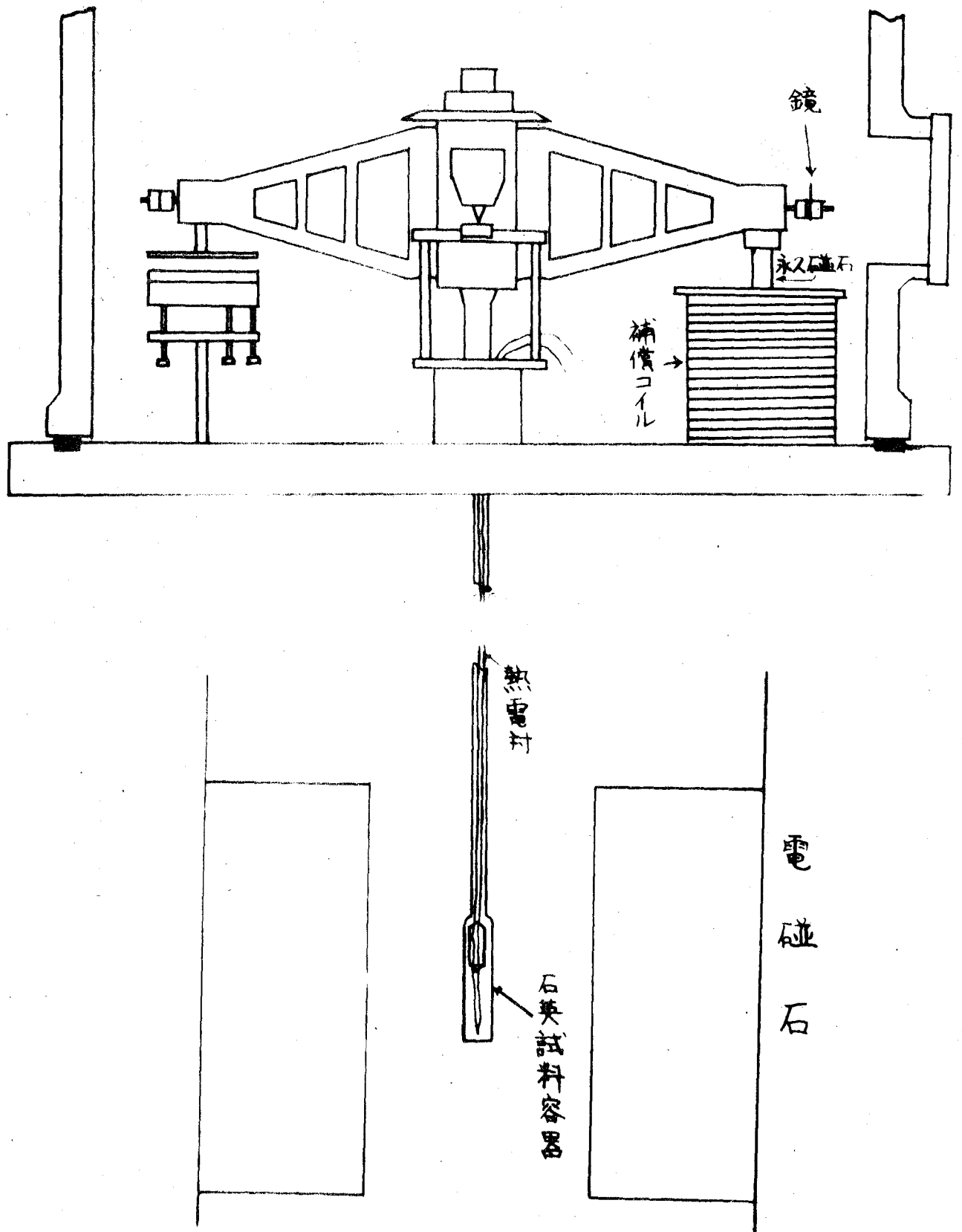


圖 2.5 磁氣測定裝置

相殺しをしたときに線輪内を流れている補償電流に比例するから、予め標準試料で検定しておけば試料磁化の絶対値が知れる。検定にはモース磁塩（硫酸オース鉄アンモン）の 17°C における磁率 $\chi = 32.6 \times 10^{-6}$ を用いた。

石英容器の反磁性も試料を何も入れない場合（試料を入れた場合と逆向き）について測って補正した。温度は 0.1 mm 中の銅—コンスタンタン熱電対も石英管を通して直接試料容器の中に入れて測定した。測定温度範囲は液体窒素温度から 200°C まで、つねに 10^{-2} mm Hg 程度の真空中で測定した。これは低温では容器内に液体空気が凝縮するのを避けるため、高温では試料の酸化並に熱電対の劣化を防ぐためである。

b) 測定結果

$H = 1170\text{ Oe}$ で測定した磁化—温度特性を図 2.6 に示す。磁化は 0°C 付近から急に減少して 60°C 付近ではほぼ一定値になる。図 2.7 に -146°C , 20°C , 136°C における磁化—磁場特性を示す。 -146°C における自旋磁化の値は一斤の Fe , Re のオース当り $0.79\text{ } \mu\text{B}$ である。なお強磁性的性質の原因として何か微量の強磁性的物質が含まれている心配もあるが、その可能性のある物質として考えられる Fe_3O_4 は 575°C が, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ は 460°C が, Fe は 768°C がそれぞれ磁気臨界温度であるからその不安はないといつてよい。

また補足的なデータを得るために, $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ を作製し, 予備的な測定を行った。試料作製の方法は $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ の場合と全く同じであるが, たゞ SrO は $\text{Sr}(\text{OH})_2$ を 1300°C で熱処理して作った。できた試料の X 線回折の結果は概ねよいが, 僅かに弱い Fe_3O_4 の線を認めた。磁気測定の結果は 160°C で磁化が減少するが 0 にならず, それ以上の温度でもかなり大きな磁化が残る。これは X 線回折にも表われた微量の Fe_3O_4 によるものである。格子定数は $2.90\text{ \AA}$ で $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ のそれに比べて少し小さく, そのために磁氣的相互作用が強くなって磁気臨界温度が

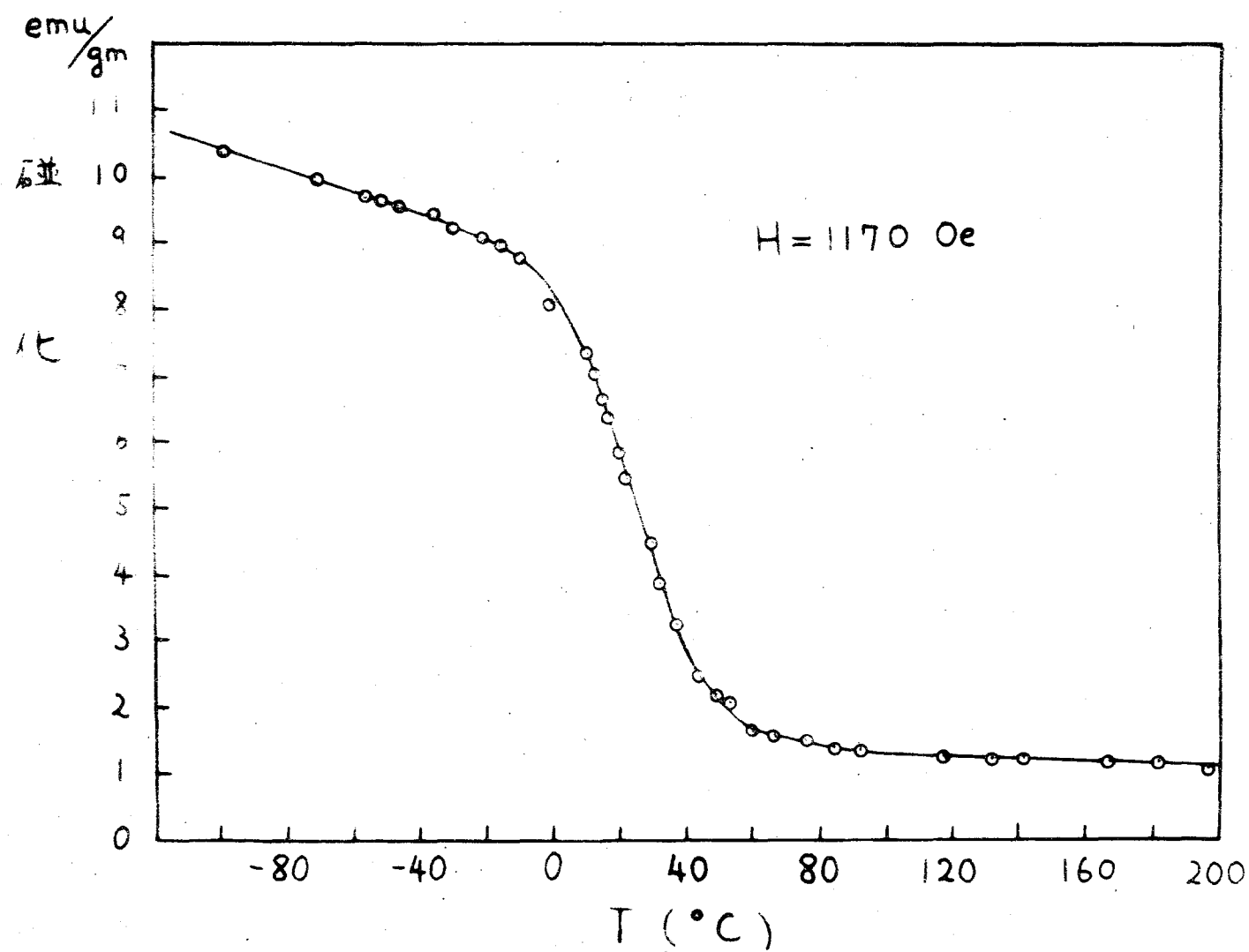


図 2.6 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ の磁化の温度依存性

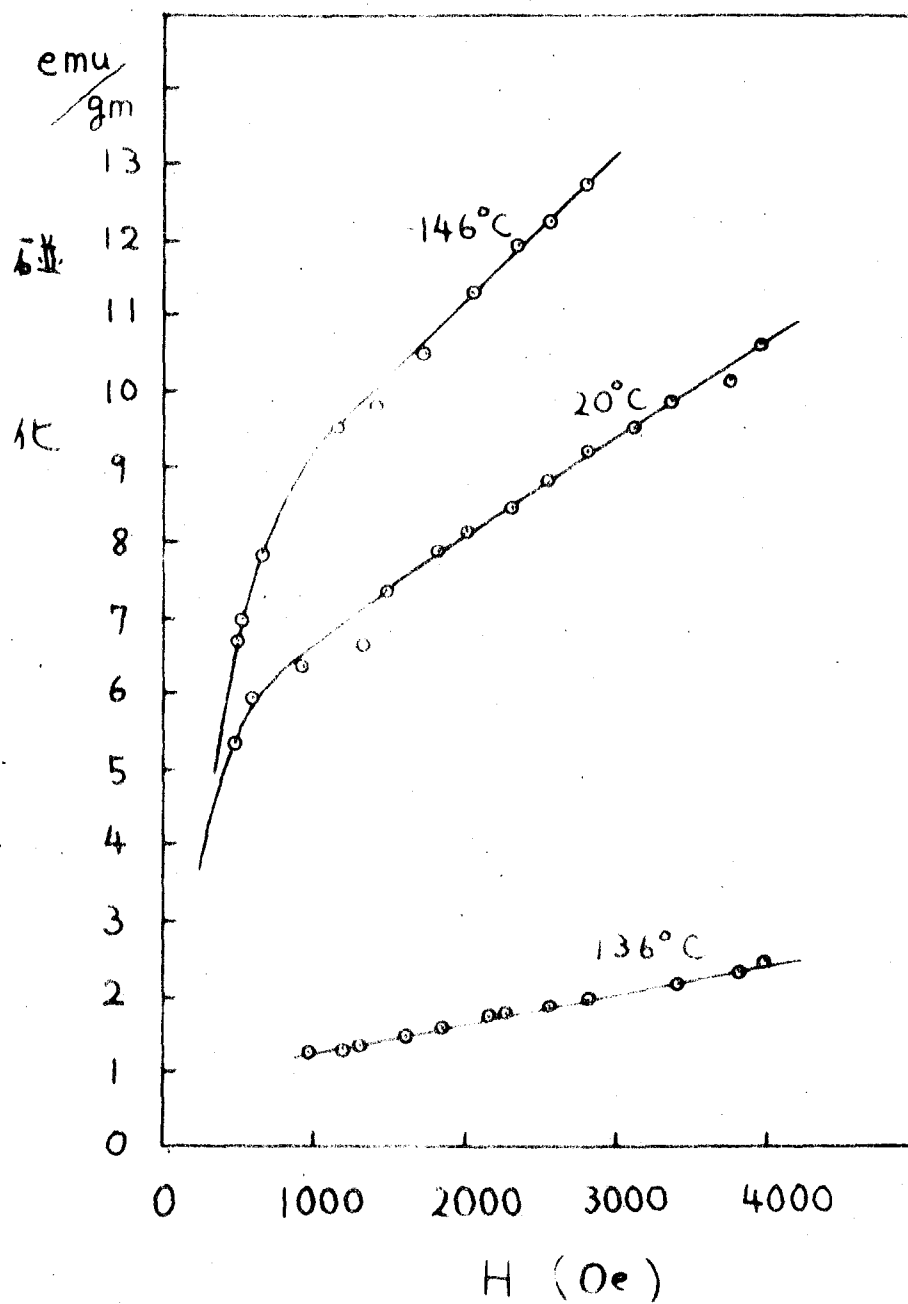


図 2.7 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ の磁化特性

高くなることは首肯できる結果である。

§ 2.4 電気的性質

Longo は Re を含んだこの種の酸化物のなかで、他方のバイオンとして Ni , Co , Zn , Mg などを含んだものは電気伝導が悪いが、 Fe を含んだものが例外的によりと報告している。しかも Fe を含んだものは強磁性的性質を示す。従来知られていいる酸化物強磁体は $(\text{La-Sr})\text{MnO}_3$ でも CrO_2 でも電気伝導が比較的良好なことが知られていいるが、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ でもよいとすれば、このことは Zener の二重交換相互作用、あるいはもっと一般的に伝導電子を媒介とした局在スピンの間の強磁性的結合の考え方に有利なように見える。このような考え方に従えば電気伝導度と自発磁化との間には何らかの相関が見出される筈である。その検証が不完全で電気的性質の測定には不適当な試料ではあるが、二端子法で電気伝導度を測り、特に磁気臨界温度付近で様相を調べた。結果は図 2.8 に示す通りで、比抵抗の温度依存性は常に金属的であり、温度降下に伴って転移点の下で僅かな減少が観測された。電気的測定に対しては試料の空孔度が大きいため、比抵抗の絶対値および 0°C あたりに見られる異常に際して決定的なことは云えないが、抵抗の温度係数が正であることは間違いないと云えよう。

§ 2.5 考 察

以上の実験事実から $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ は 60°C に磁気臨界温度をもつ強磁性的性質を示す物質であると結論してよい。 -146°C における自発磁化の値は一分子の Fe , Re イオン当り $0.79 \mu_B$ である。さてスピンの配列から期待される磁気モーメントは、まずイオンの原子価が Fe^{2+} , Re^{6+} と考えたと最外殻の電子は $3d^6$, $5d^1$ であるから、図 2.9 に示すような強磁性的結合の場合は $5 \mu_B$ 、反強磁性的結合の場合は $3 \mu_B$ である。後者の場合は結合は反平行であるが、二つのスピンの大きさが違うからフェリ磁性となる。

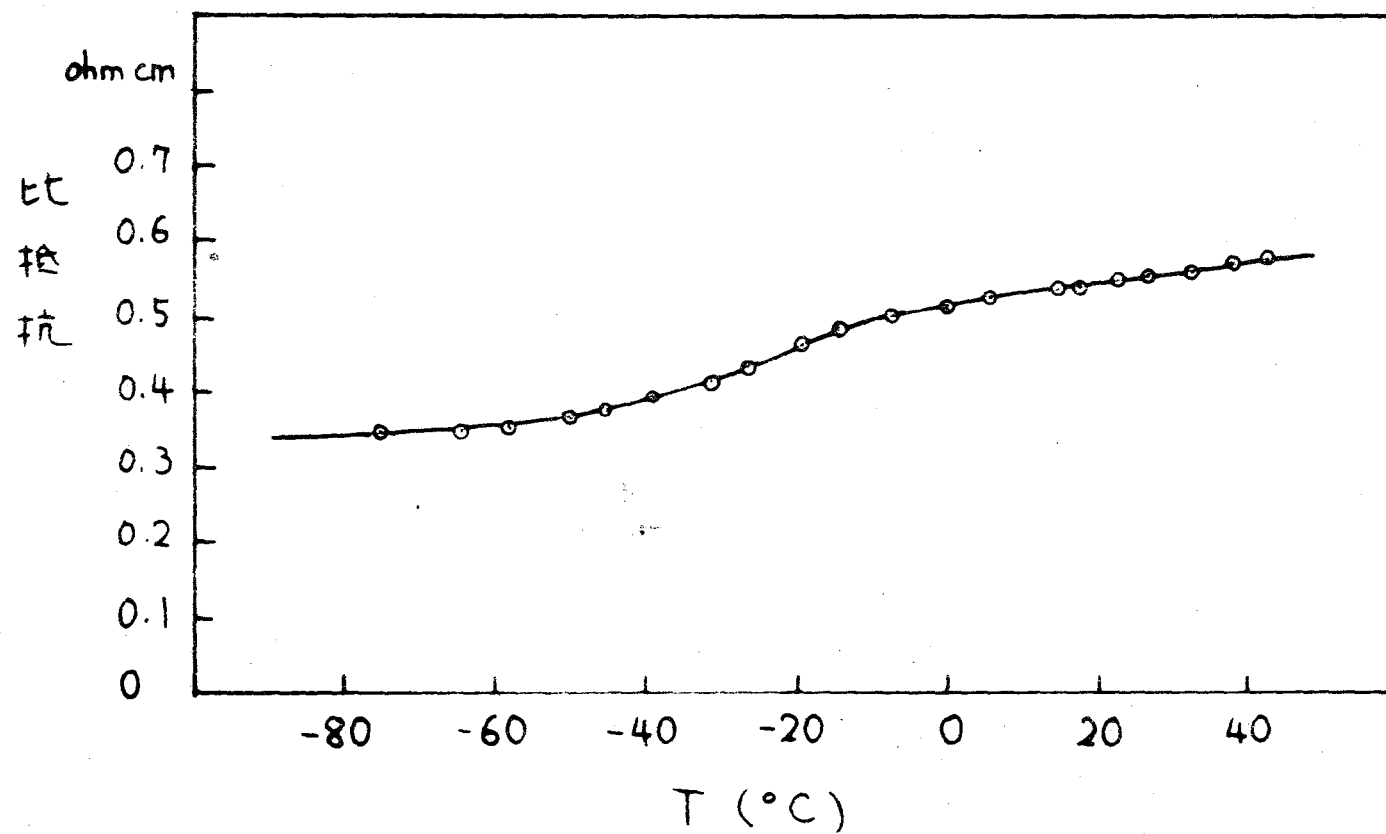
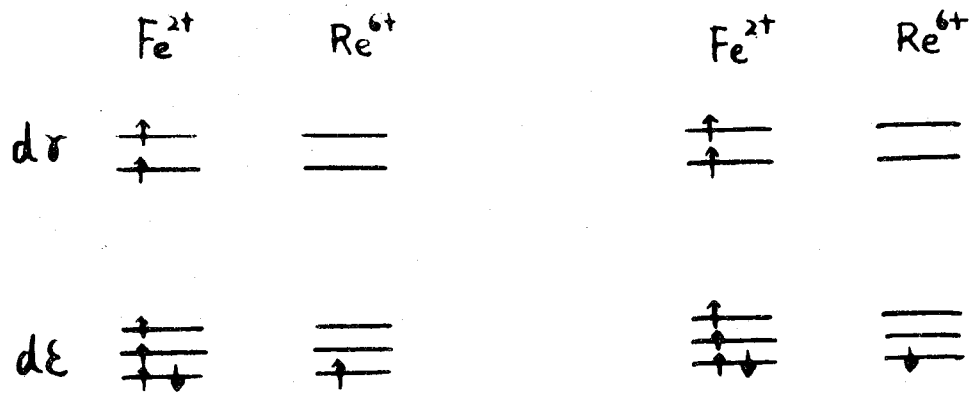


图 2.8 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ 的比电阻

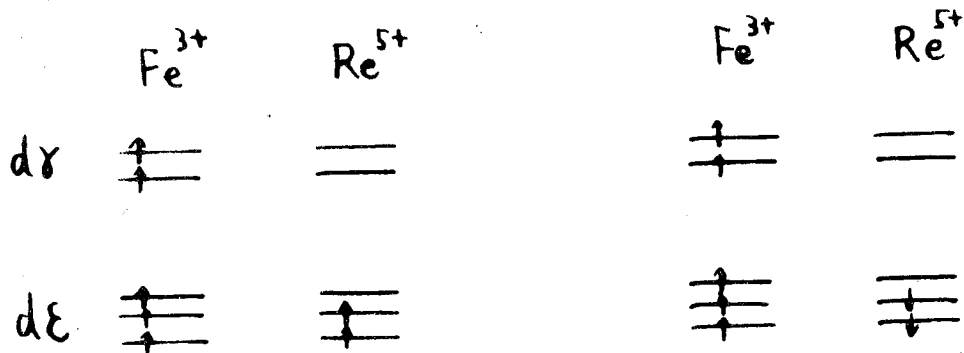
a) $\text{Fe}^{2+} - \text{Re}^{6+} (3d^6 - 5d^1)$ の場合



強^性磁性的結合 $5\mu_B$

反強磁性的結合 $3\mu_B$

b) $\text{Fe}^{3+} - \text{Re}^{5+} (3d^5 - 5d^2)$ の場合



強磁性的結合 $7\mu_B$

反強磁性的結合 $3\mu_B$

図 2.9 Fe , Re イオンの原子価と期待される

磁気モーメント

これは別にイオンの原子価が Fe^{3+} , Re^{5+} の組合わりも考えられる。現実の結晶の中にイオンの原子価が Fe^{2+} , Re^{6+} であるが, $Fe^{3+}-Re^{5+}$ であるかは試料作成時の条件(真空に封じ切られた石英管中で $1000^{\circ}C$) 上で Fe_2O_3 と ReO_3 とのいずれが安定であるかによる。 $Fe^{3+}-Re^{5+}$ と考えると, 電子配置は $3d^5, 5d^2$ であるから, 強磁性的結合の場合は $1\mu_B$, 反強磁性的結合の場合は $3\mu_B$ である。 $Fe^{2+}-Re^{6+}$ としても $Fe^{3+}-Re^{5+}$ としても反強磁性的結合の場合は $3\mu_B$ であり, 強磁性的結合と考えたときより観測値の $0.8\mu_B$ に近いというものの, 理論値と観測値との間にはかなりの開きがある。この破綻の原因として考えられるものの一つに, Fe イオンと Re イオンとの規則整列の不完全性が挙げられるが, §2.2 で述べたように X 線の回折強度の観測値は Fe , Re イオンの完全な規則配列を仮定して計算した理論値とよく一致しているため, この点に原因を求めるのは期待薄である。

ところでこの磁気的性質と平行してこの物質が示すもう一つの著しい性質は, 酸化物であるにもかかわらず金属的電気伝導性をもつということである。このような結晶内に伝導電子がある場合には, もはや結晶場近似を無雑作に仮定することは許されないであろう。自由電子があるならば, 結晶内の電場はそれによって遮蔽 (screen) されてしまうであろうし, それは自由でなくてもイオンからイオンへと常にとびまわっている電子があるとするれば, Fe , Re の電子配置として, 例えば $3d^6, 5d^1$ というような一定の組合わせを考えることはできなくなる。そこでいま多少こじつけになるが, Fe や Re の $d\sigma$ 軌道と O の $p\sigma$ 軌道とはかなりの重なりがあり, しかも図 2.9 に示すように Re の $d\sigma$ には電子はつまっているから, $d\sigma_{Fe}-p\sigma-Re$ によってできる分子軌道内を2つの電子が動きまわり, 電気伝導に与っていると仮定しよう。一方 $d\pi$ に入っている電子は比較的局在していて, Fe の $d\pi$ に入っている電子のスピンと Re の $d\pi$ に入っている電子のスピンとの間には普通の意味での反強磁性的な超交換相互作用が働いていると仮定すれば, 一対の Fe , Re イオン当りの磁気モーメントが $1\mu_B$ となり実験事実と合う。

Fe, Ni, Co, Mn, Cr などである物質に関する信頼できるデータはほとんどないが、このデータから期待される磁気モメントの大きさは表 2.4 に挙げられている。因みに Longo は $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ のみ別外的に電気伝導性がよく、磁性に関しては $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ は $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ よりも弱く、 $\text{Ba}(\text{Cr}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ は更に弱い強磁性的性質を示すと述べているが、正確なデータは今後の研究に待たれる。

電気伝導がある強磁性的であれば、Stoner 流の帯理論に基づいた集団電子模型もなから拒否する理由はない。スピン局在モデルと云えどもスピンの交換相互作用を考慮することは共有結合なくしては起り得ないのであるから、いずれにしても極端な近似は許されないであろう。

図らずも問題のありかは金属強磁性における場合と同じようなところに落着いてしまっているが、弱磁性強磁性と金属強磁性とを同じような立場で考えてよいのか、それとも従来考えられていたようにかなり違った機構を考慮すべきなのか、データの蓄積と共に多入観に促される理論的考察が今後に期待される。

$\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$	para
$\text{Ba}(\text{Co}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$	para
$\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$	ferri 1 μB
$\text{Ba}(\text{Mn}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$	ferri 2 μB
$\text{Ba}(\text{Cr}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$	ferri 2 μB

表 2.4 d 軌道の電子のみ局在して 1/3 と
仮定したときの ^{1-1/2} Fe, Re イオン当りの
磁気モーメント

第3章 $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の強誘電性

§ 3.1 はしがき

Perovskite 型酸化物強誘電体の歴史は 1943 年頃 Wainer-Salomon,²⁶⁾ Wul-Goldman,²⁷⁾ Ogawa²⁸⁾ によって独立に見出され BaTiO_3 の強誘電性の発見に始まる。この物質はそれ以前に知られていた KH_2PO_4 に比べて結晶構造が極めて簡単であること、その後の X 線回折、中性子線回折の結果、この物質の自発分極が、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の相対的な変位によって生じたものであり、Curie 温度とはその変位が消滅するという意味で、それ以前には知られていなかった変位型の強誘電²⁹⁾であることが判り、同類物質の広範な研究や数多くの理論的研究を促した。

1949 年 Devonshire⁴⁰⁾ は BaTiO_3 の現象論を提出した。この現象論は BaTiO_3 の結晶構造やイオンの価性は一際考慮せず、自由エネルギーを分極の巾級数に展開して、その係数に特殊な温度依存性や数値を与えたにすぎない一種の形式論であるが、 BaTiO_3 の示す誘電曲線、熱力学的性質などの実験事実の説明にかなりの成功をおさめた。

その後 BaTiO_3 については詳細な実験事実が揃い、強誘電性相での原子位置も決定されたが、自発分極の発現についての原子論的な機構は未だ明らかになつたと言つる段階ではない。一般的に云えば自発分極は結晶変位を起させる力 (driving force) とそれを戻そうとする復元力 (restoring force) との釣合ひによって定まる。変位を起させる力は勿論、分極—分極相互作用であつて、この値はイオンの幾何学的な配置に大いに左右されるが、Slater⁴¹⁾ が計算したように Perovskite 型構造の八面体位置ではその局所場が非常に大きな値となつて、自発分極を起すのに有利である。この考え方は強誘電性の理論において一貫してとられて来た立場であつて、最近の Cochran³⁰⁾ や Anderson³¹⁾ の格子力学的な取り扱いも、その根底に分極—分極相互作用と歪みによる弾性エネルギー (復元力) とのかねあひによって自発分極

が実現するという立場をとっている。このような考え方は BaTiO_3 が完全なイオン結晶であるという想定を基礎にしたものであるが、 BaTiO_3 が完全なイオン結晶であるとは考え難く、例えは $\text{Kurosawa}^{42)}$ は赤外吸収の実験結果から計算した各イオンの有効電荷の2乗とイオンの質量との比を5つのイオンについて加え合わせて $\sum \frac{e_i^2}{m_i}$ は、これを完全なイオン結晶と考えると計算した場合の $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{4}$ にあたることを報告している。

このような課で BaTiO_3 の結晶歪みに対して共有結合の効果の重要性を考えた方が古くは $\text{Megaw}^{43)}$ 以来いろいろな著者によって述べられた。しかし共有結合の効果の重要性が強調されるにつれて、それが結晶歪みに対して実際にどのような役割を果たすか論究されたことはない。強磁性の問題は交換相互作用という比較的取り扱い易い機構が主役を演じているのに対し、強誘電性の問題はこれを原子論的に扱おうとするのは、化学結合論における凝集機構の問題の困難さとその儘背あっていることであって、これが強磁性の理論に比べて強誘電性の理論が著しくおくれられた所以であろう。

以上に述べたような意味での強誘電性の本質の解明という点から少しはあれるが、Perovskite型の複合酸化物にも強誘電体が見出されたのは興味深いことである。 $\text{Smolenskii}^{44)}$ らロレンツェンブルグは PbTiO_3 、 Ti^{4+} を3価と5価のイオンで半々ずつ置き換えた酸化物のなかに強誘電体があることを見出した。 $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ がそれである。特に興味があるのは後述するように $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ では Fe, Ta が八面体位置に不整列に入っていることが明らかになったことである。B の位置に Fe イオンと Ta イオンとが不整列に入っているならば、イオンのずれは格子格子によってまちまちであり、又局所場もところによって違うことになる。格子力学的に考えると結晶の歪みほどの単位格子でもイオンが同じ変位をしている場合がエネルギー的に最も低く、強誘電性では特にこの結晶の周期性が厳格に要求されるように思われるのであるが、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の強誘電性と Fe, Ta イオンの不整列が事実であるならば、上

に述べたような超格子学的常識に反する課は非常に興味深いことである。

$\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の X 線回折により Fe, Ta の規則配列に相当する超格子線が観測されないが、これが本当に Fe, Ta の不整列を意味するのかどうか、即ち実際は整列であるか、同様の理由で偶然に超格子線が観測されないのでは無いかという問題と、この強誘電性が PbTiO_3 などとそれと同じ種類のものであるのかどうかを調べる目的で、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 固溶体、及び $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3$ 固溶体をつくりその誘電性を調べた。もし Fe と Ta が整列に配置していれば、それらを Ta で置換した固溶体はできにくくなるし、できても強誘電性は示さないと考えられるからである。結果は両系列共に全域固溶し、Curie 点は連続的に変化することが判った。

§ 3.2 試料作製と X 線回折

試料作製は普通の粉末焼成法による。焼成に用いた炉はシリコンニット炉で、組成量の粉末を混合して圧縮成型し、1回目は PbO の蒸発を避けるため 900°C で焼き、微粉にして再び圧縮成型し、2回目は 1000°C で焼き、又同じ操作を繰り返して3回目は 1150°C で焼いた。室温における X 線回折の結果は $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3$ 共に全域で Perovskite 型の固溶体と形成していることを示した。ただし、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 及びそれに近い固溶体では純粹の Perovskite 型の回折線、他に付加的な弱い線がいくつか現われた。図 3.1 にその模様を示す。Perovskite 型構造の超格子線としては説明できないこのような extra line は焼成条件によってその強度が左右され、焼成温度が低すぎても高すぎても強度が強くなる。焼成温度をいろいろと変えて試みたが結局完全な試料の作製には成功しなかった。extra line の一部は plumbiferite の回折線と一致するが、未だその同定は結論できない。いずれにしても $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 或いはそれに近い固溶体の試料は単一相でなく別の相が混ったものしか得られなかった。 $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ は室温では結晶は立方対称であるが、これは常誘電性相にあ

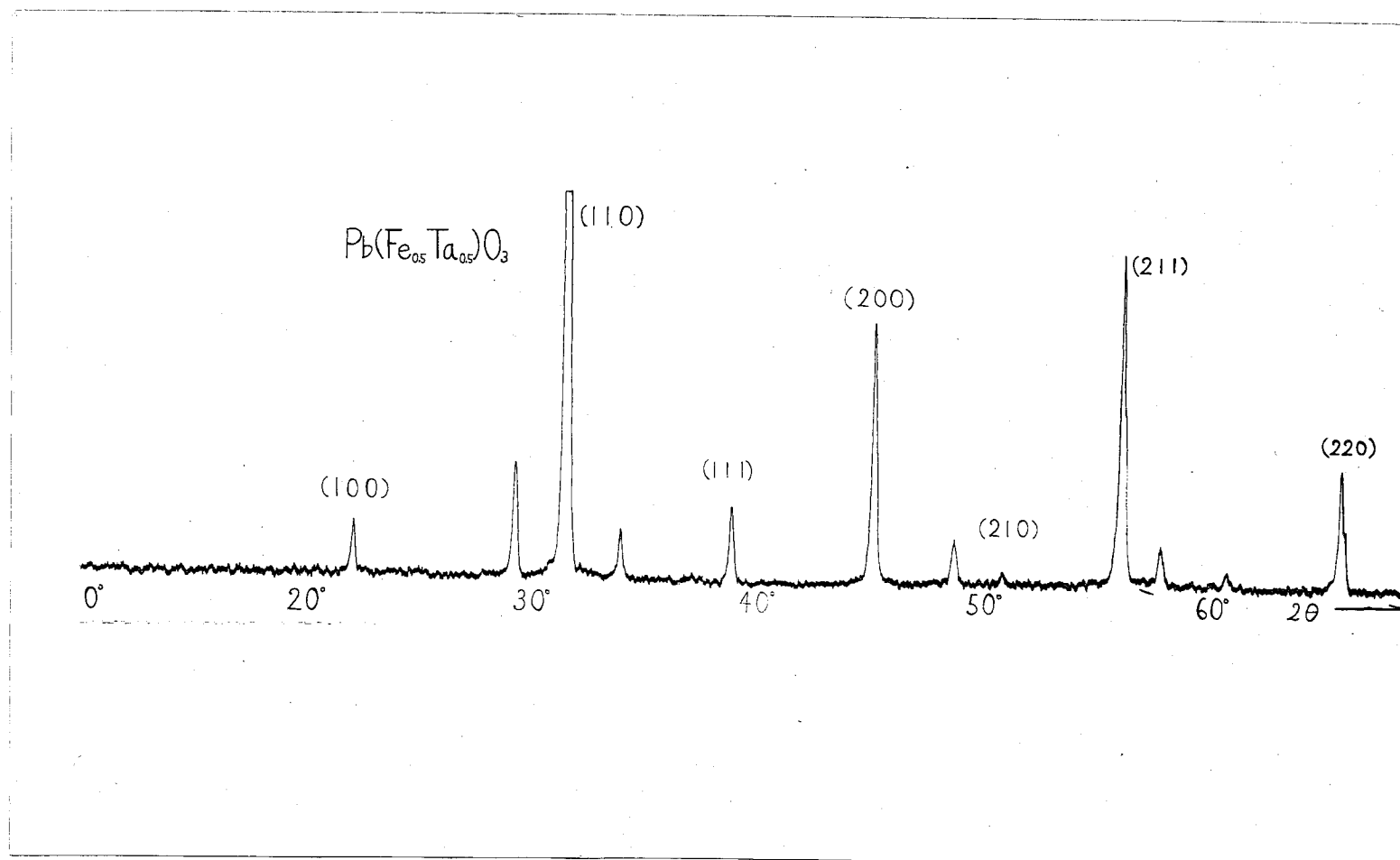


図 3.1 $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の X 線回折模様

3 から当然である。しかし -160°C (後に述べるように Curie 点は -40°C である) での X 線回折の結果はやはり line splitting は観測されなかった。正方性があるとしても $c/a - 1$ は 0.003 以下である。又 $80\% \text{ Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3 - 20\% \text{ PbTiO}_3$ では Curie 点が約 100°C になるため、室温は強誘電性相にある筈であるが、この際も line splitting は観測されなかった。これは正方対称或いは菱面対称の歪みが余りに小さすぎて観測されないのかもしれないが、八面体位置のイオンは中心からずれているが、結晶の対称性は立方対称のままであるということも原理的にはあり、そのようなように思われる。

§ 3.3 誘電測定⁴⁵⁾

LC 共振型の容量測定器で $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3$ 両固溶体について誘電率の温度依存性を測定した。測定周波数は 100 kc/sec である。測定に供した試料はいずれも $1 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 程度の大きさのもので両面に銀ペーストを塗り、これに銀線を固着して電極とした。図 3.2 に $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系固溶体についての結果を示す。純粋の $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ では誘電率の peak が -40°C にあり、その値は 7000 にも達する。固溶する PbTiO_3 の量が増すとともに peak の位置は高温におれ、peak の値は減少する。誘電率が peak を示す温度を Curie^点 とし、Curie 点が PbTiO_3 の mole % とともに^{どう}変わるかを図 3.3 に示した。この図によると $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の Curie 点と PbTiO_3 の Curie 点とは連続的につながっている。また $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3$ 系固溶体について得た同様の結果も図 3.3 に載せた。この固溶系では PbZrO_3 90% の位置に peak が見られるが、この組成量は X 線回折によって調べると PbZrO_3 側の正方対称性 c/a が 1 になる組成量に対応している。図 3.2 に戻って、誘電率の peak の形状を見るといずれも BaTiO_3 , PbZrO_3 などと知られているような鋭い peak を示さないうが、これは Fe と Ta イオンが不規則配列に関連したこの強誘電体特有の現象であろう。

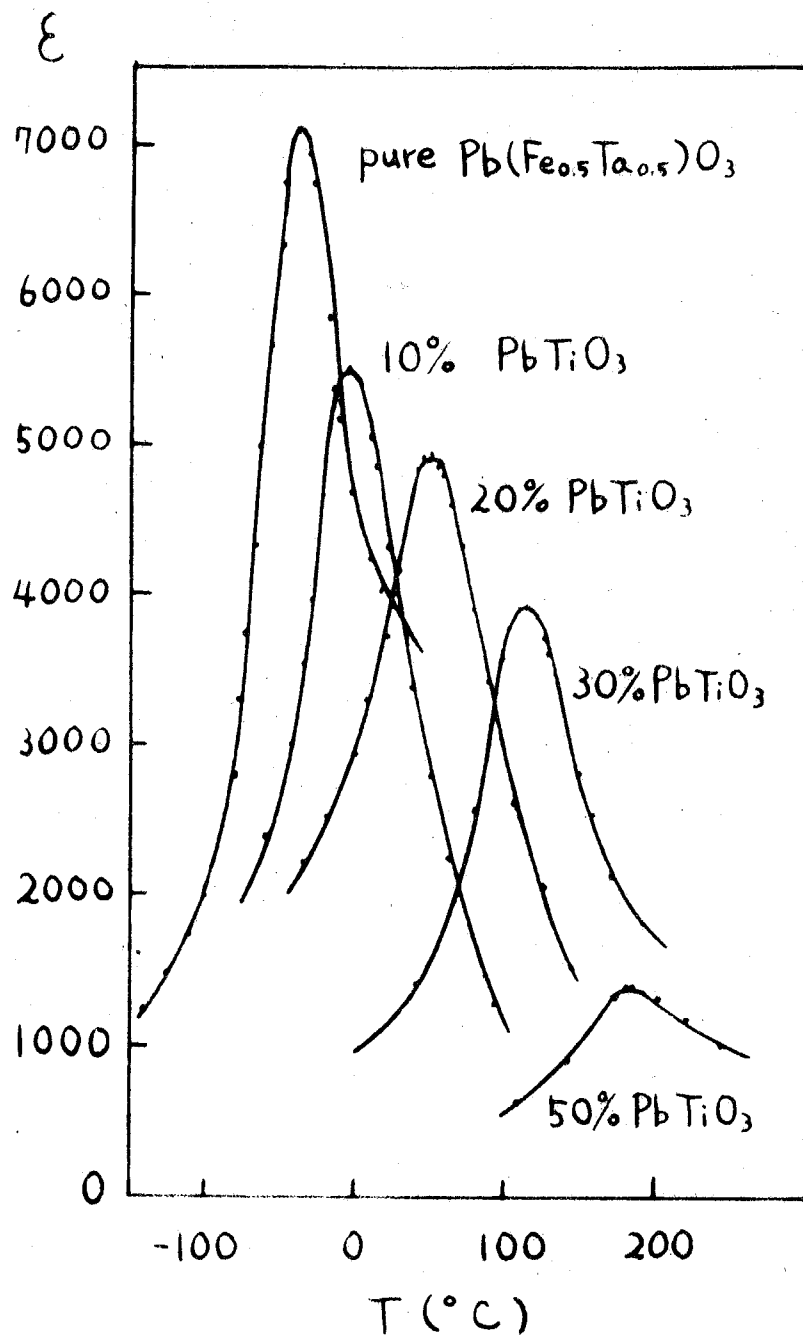
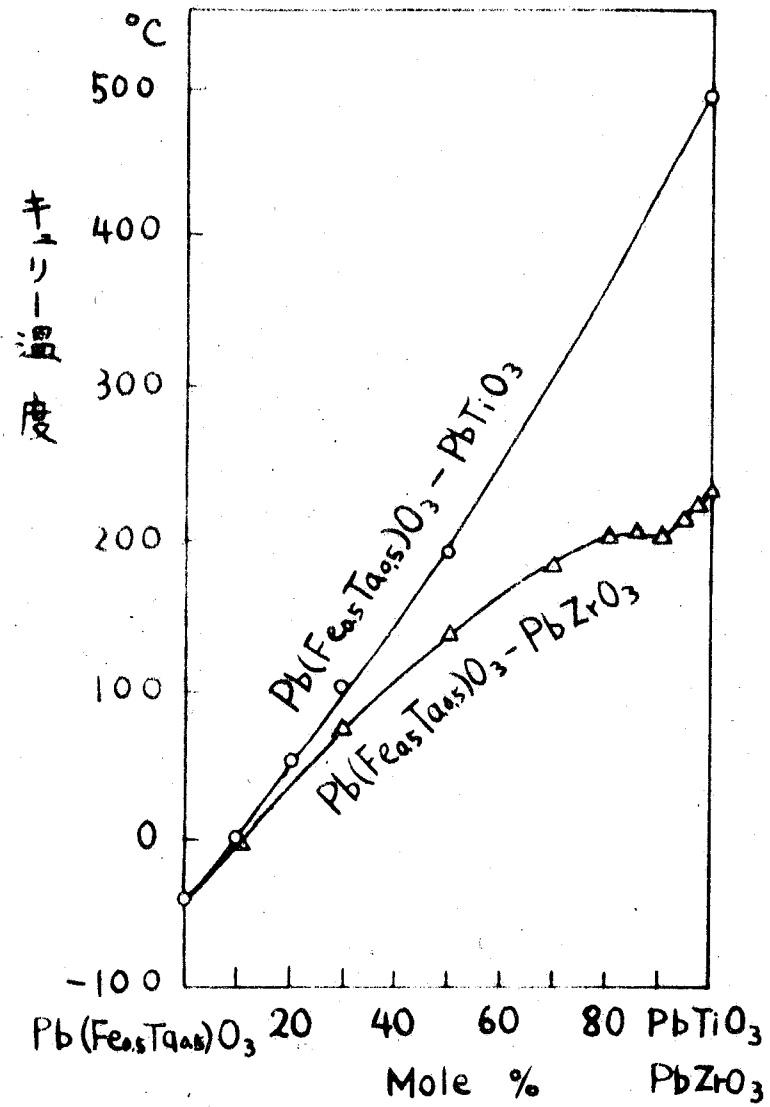


図 3.2 $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 固溶体の誘電率



14) 3.3 $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3$
両固溶体の Curie 点

50 C/S の誘電係数曲線を観測した結果、固溶体率のよほどの試料について、転移点 α F で強誘電性的係数曲線が観測された。特に 97.5% PbZrO_3 - 2.5% $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の試料においても室温で強誘電性的係数曲線が観測されたことは特筆される。これは PbZrO_3 の反強誘電性転移点が Zr と僅かな Fe , Ta を置き換えることにより、なると、低い温度にさがり、その上に強誘電性相が実現したと考えべきであるが、あるものは又 PbZrO_3 の反強誘電性は僅かな $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ と固溶せざる限り消失してしまうとも考えられる。このことについては次の考察においても触れる。純粋の $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ についての各温度での係数曲線の写真を図 3.4 に示す。図 3.4 (a) は -191°C における係数曲線の電場振巾依存性を示したものであるが、通常、強誘電体は本来的係数曲線と違って、振巾を増せば分極が増えて飽和の形をとらない。これと全く同じ現象を $\text{Pb}(\text{Hf}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ についても Bokor⁽⁴⁶⁾ が観測している。また図 3.4 (c) に示すように Curie 点より高い -32°C でもかなり、非直線性が認められる。係数曲線から自発分極の温度依存性を調べた結果を図 3.5 に示す*。この曲線においても通常、強誘電体は較べて Curie 点近傍での P_s の減少が急激でなく、広い温度範囲にわたって徐々に減少するものが特色である。これらはすべて Fe , Ta イオンの不規則配列に起因する現象であろう。

§ 3.4 考 察

$\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ は X 線回折の結果、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ker}_{0.5})\text{O}_3$ におけるような超格子線は観測されず、 Fe , Ta は規則配列をしていると考えられる。このことは $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ に PbTiO_3 が任意の割合で固溶する事実によっても裏書きされる。また固溶体についての誘電率の測定の結果、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の Curie 点は強誘電体 PbTiO_3 の Curie 点、および反強誘電体 PbZrO_3 の Curie 点とそれと連続的につながることが判った。このことから $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ について低温で観測される誘電係数曲線が、例えば極

* 自発分極の値は一般にその定義に従って飽和の直線部分を逆に延長して縦軸をきることで決めた。しかしこの方法によれば Curie 点以上で認められる単なる非直線性も自発分極が残っていることを意味するが、これが真の自発分極であるかどうかについては疑問の余地がある。

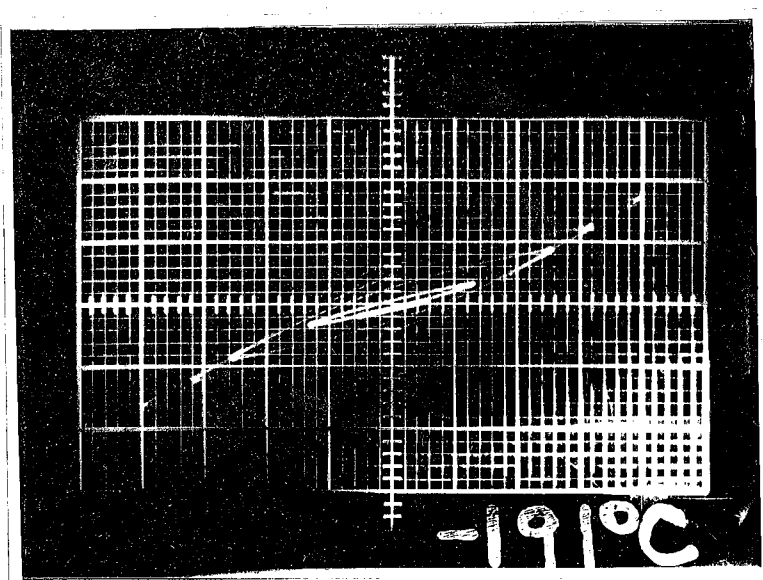


図 3.4 (a) $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の -191°C における

履歴曲線の電場振巾依存性

縦軸 1 目盛 は $2.12 \mu\text{Coul}/\text{cm}^2$

電場振巾は外側から $16.2 \text{ kV}/\text{cm}$, $13 \text{ kV}/\text{cm}$, $10.4 \text{ kV}/\text{cm}$
 $5.2 \text{ kV}/\text{cm}$, $2.1 \text{ kV}/\text{cm}$

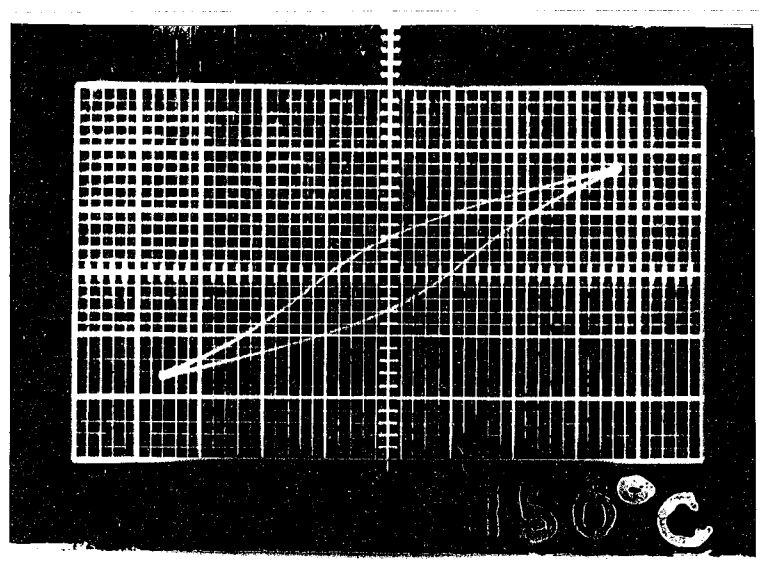


図 3.4 (b) $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の -150°C における

履歴曲線

縦軸は 1 目盛 $2.12 \mu\text{Coul}/\text{cm}^2$, 振巾は $14.7 \text{ kV}/\text{cm}$

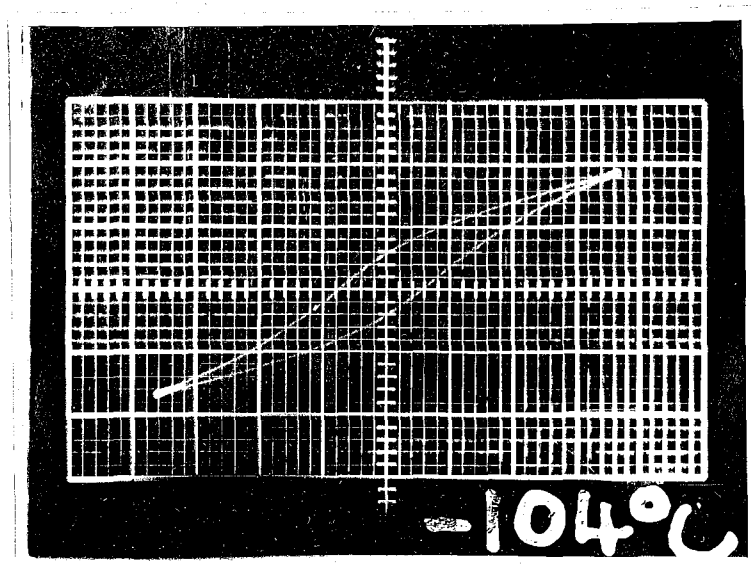


図 3.4 (c) $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の -104°C における

履歴曲線

縦軸 1 目盛は $2.12 \mu\text{Coul}/\text{cm}^2$, 横軸は $14.7 \text{KV}/\text{cm}$

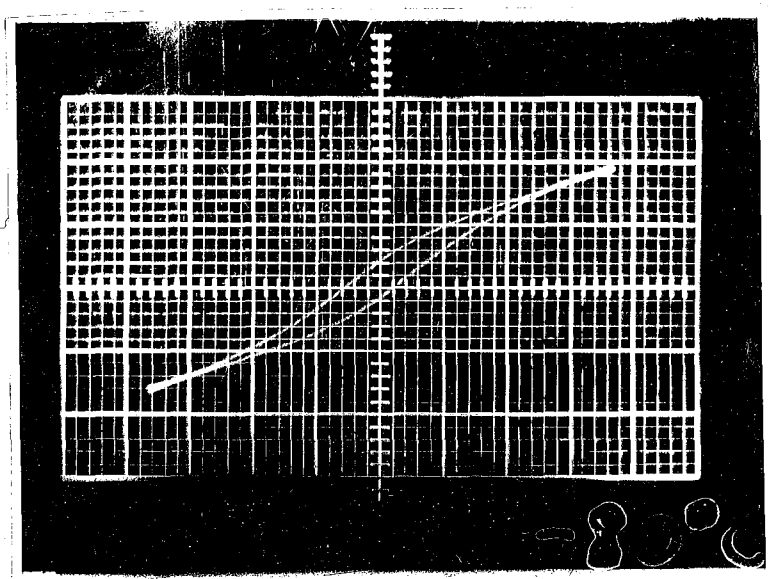


図 3.4 (d) $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の -80°C における

履歴曲線

縦軸 1 目盛は $2.12 \mu\text{Coul}/\text{cm}^2$, 横軸は $14.7 \text{KV}/\text{cm}$

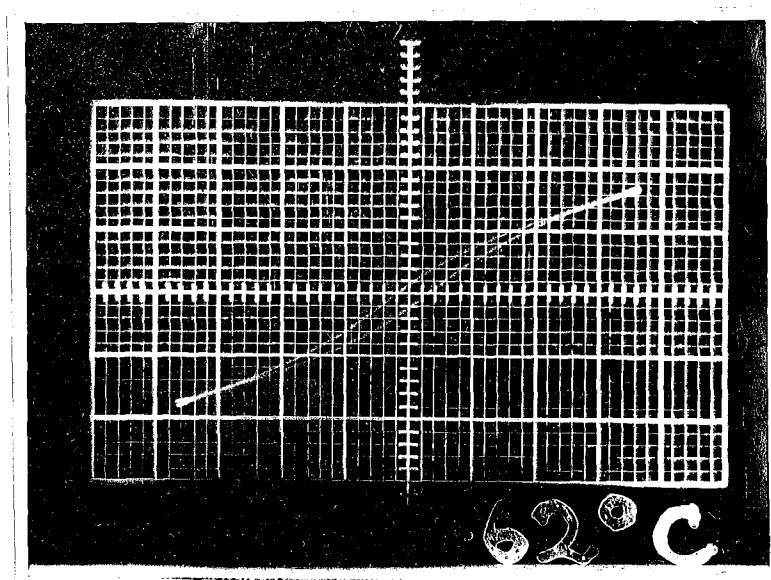


図 3.4(e) $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の -62°C における

極化曲線

縦軸 1 目盛は $2.12 \mu\text{Coul}/\text{cm}^2$, 振巾は $14.7 \text{ kV}/\text{cm}$

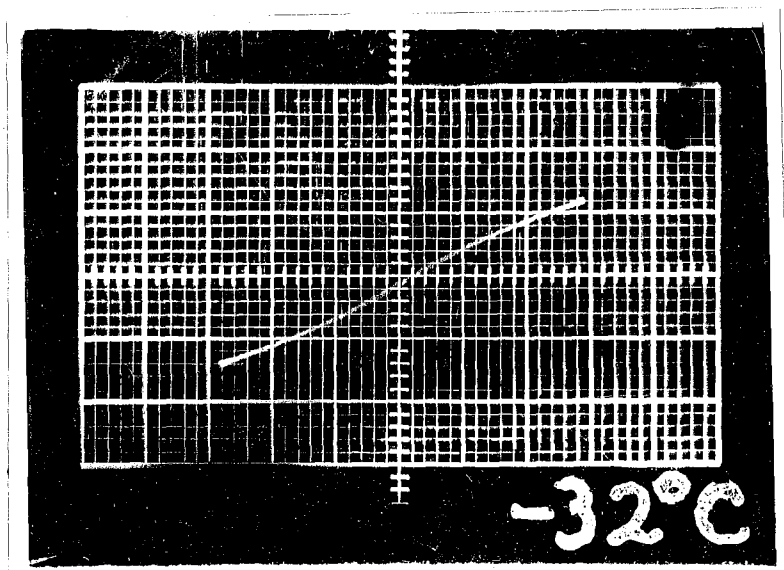


図 3.4(f) $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の -32°C における

極化曲線

縦軸 1 目盛は $2.12 \mu\text{Coul}/\text{cm}^2$, 振巾は $11.7 \text{ kV}/\text{cm}$

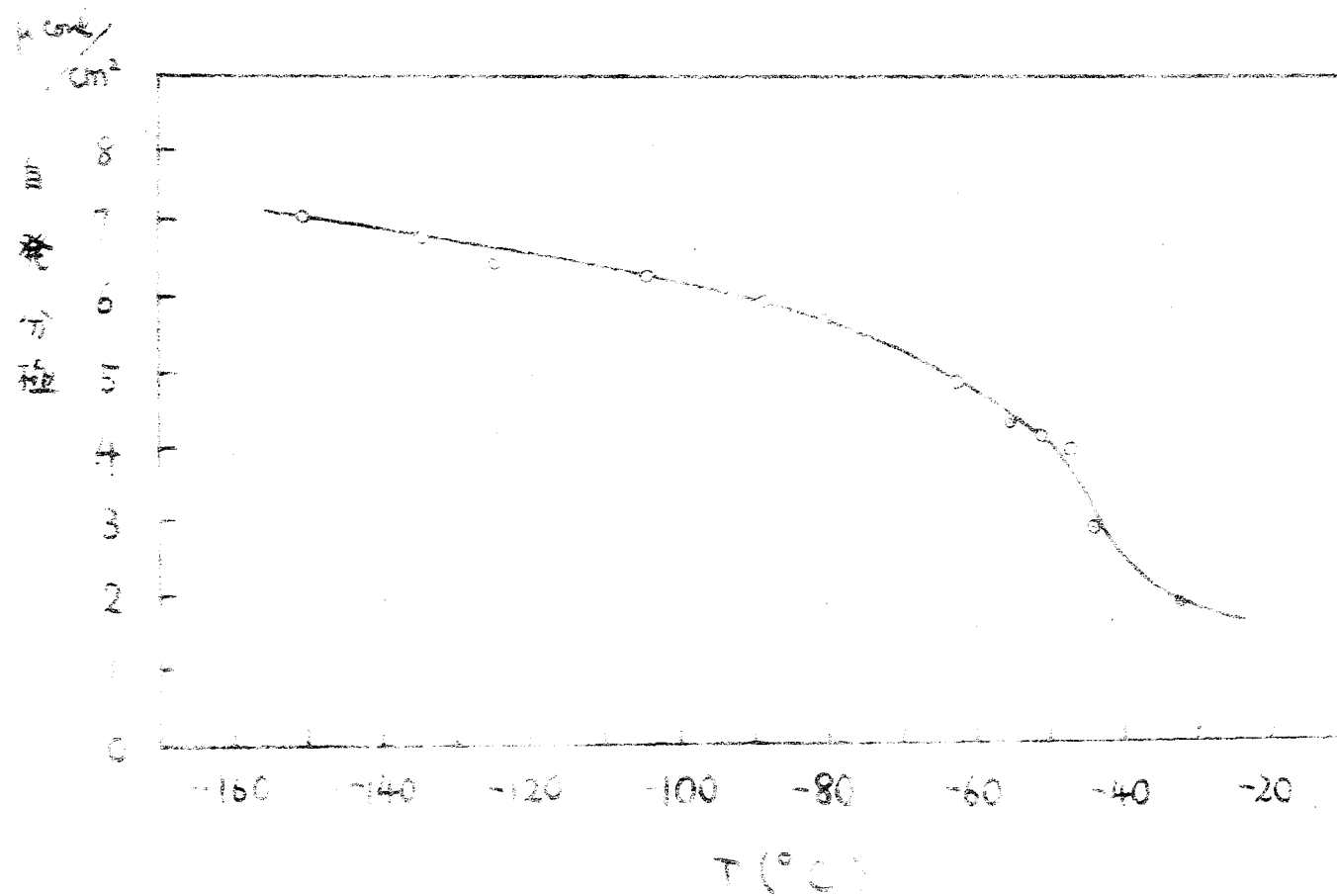


図 3.5 $\text{Pd}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の目分種の温度依存性

前、室温、1143 K 付近に直線な χ の傾斜を示す異方性上の誘電率曲線ではなく、この物質の真の強誘電性を証拠付けるものであると結論してよい。

PbZrO_3 に僅か 2.5 mole % の $\text{Pb}(\text{FeTa})\text{O}_3$ を固溶させた試料でも、室温の強誘電性的な圧縮曲線が観測され、反強誘電性に特有な二重圧縮曲線が観測されるから、 PbZrO_3 と $\text{Pb}(\text{FeTa})\text{O}_3$ の考え方がなりたつ。一つはこの固溶体の室温相は強誘電性相であって 220°C の誘電率の peak は ferro-paraelectric の転移に相当し、反強誘電性相はもっと低い温度にさがりたてする考え方で、図 3.6 (a) に示すような相図である。従来 PbZrO_3 - PbTiO_3 のような反強誘電体と強誘電体との固溶体では常にこのような相図が考えられてきたが、これは若干の者のみである。反強誘電性は結晶内の格子欠陥の自発分極と、その自発分極とをもった二種類の格子欠陥に由来している、しかもそれらが対等な打ち消し合っているものである。もし結晶の中に異種イオンが入ると、その分極にアンバランスが生じたときは、それはフェリ誘電性である。このように考えると強誘電性相の下で実現するのは図 3.6 (b) に示すようにフェリ誘電性相ということになる。さらにもう一つの考え方は反強誘電性と強誘電性とは相図の上で一本の線で結ばれ、両端は理想的な強誘電体と反強誘電体であるが、中間の組成はフェリ誘電性とする図 3.6 (c) のような相図である。いまの場合 (a), (b), (c) のいずれが実現しているかは強誘電性と反強誘電性とのエネルギー的な比較の問題として興味深い、その判断にはより典型的な PbZrO_3 - PbTiO_3 系固溶体についての詳細な研究がなされることも大いに有益であろう。

純粋な $\text{Pb}(\text{FeTa})\text{O}_3$ でも、誘電率の peak の先端がかなり興味をもちておくこと、また自発分極の減少が Curie 点を中心とした非常に広い温度範囲にわたって起こっていることがこの物質の特色であるが、これらは先に述べたごとく、Fe, Ta 両イオンが八面体位置に不規則に入っているために、格子欠陥、格子欠陥によって局所場の大きさが違い、従ってまたイオンの自発変位の大きさも違うので、Curie 点が分散した形になるのである。また

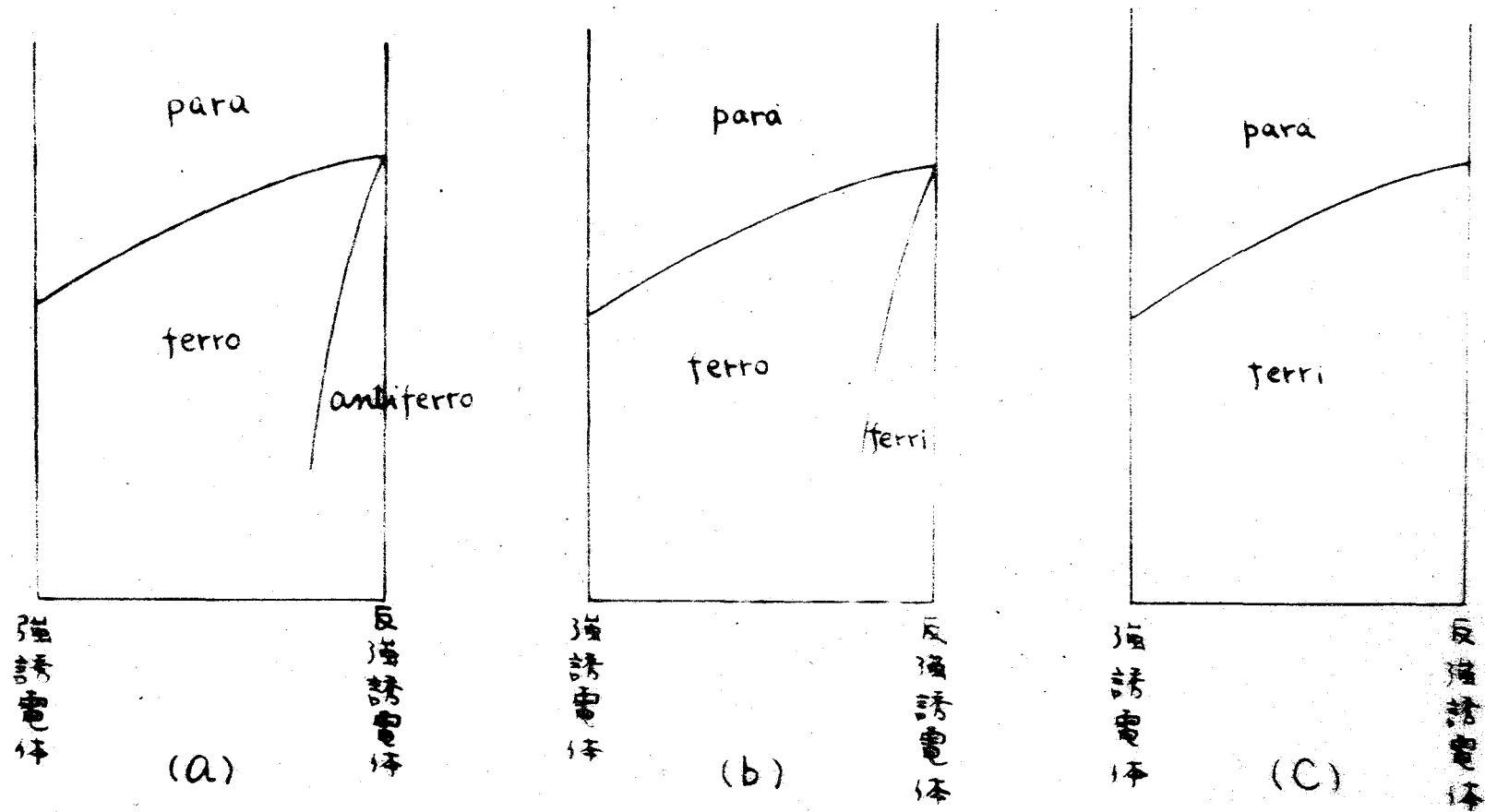


図 3.6 強誘電体—反強誘電体固溶体のモデル的相図

序で述べる $Ba(Ni_{0.5}W_{0.5})O_3$, $Sr(Ni_{0.5}W_{0.5})O_3$ では Ni , W イオンが整列配置
 をとっているにも拘わらず強誘電性は示さず、子規則配置をとっている
 $Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ が強誘電体であるのは興味深い。さらにオ1章の表1.2
 から、この種の複合酸化物で強誘電性、反強誘電性を示すものはすべて A イ
 オンが Pb であるのを見ると、 Pb の果している役割は絶対的であると云えよう。
 結局、強誘電性の問題は旧来 A イオンについての厚い論的な研究にまで掘り
 下げていかねば解決の道は開かれないであろう。

47)

第4章 $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 系酸化物の相転移

§ 4.1 はしがき

一般に化合物のなかにはその結晶の対称性がある対称性を基準として考えたとき、それから僅かに歪んで低い対称性をもっているものかしばしば見出されている。その結晶歪みの割合は物質によって違いますが、せいぜい格子定数の5%程度である。結晶歪みとその原因と考えられるものによって分類すると、

1) 強誘電性によるもの

例, BaTiO_3 系酸化物強誘電体

2) 磁歪

例, NiO a Neel 型以下での異相対称歪み

3) Jahn-Teller 効果

例, Mn_3O_4 , ZnMnO_4 etc.

4) 分子回転

例, NH_4Br

5) 原因の判っていないもの

などであるが、この中で最後に挙げた原因の判っていない結晶歪みは意外に多く、 SiO_2 の α 相における歪み、 V_2O_5 の低温相における歪みなど上述の4つの原因では説明できないような歪みが数多くある。これにとりあげた $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ も立方から僅かに歪れた正方歪みをもつが、その原因は不明である。

48)

Friesiaらは $\text{A}^{\text{II}}(\text{B}_{0.5}^{\text{II}}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) の組成をもつ複合酸化物を合成し、これについての結晶化学的研究の結果、 ABO_3 Perovskite 型構造において八面体位置に B イオンと W イオンとが NaCl 型の整列配置をとり、したがって単位格子の長さが2倍になっていることを結論した。上述の酸化物のうちで A イオンが Sr のものばかりで室温で正方相

称をもち、ある転移面以上で立方対称になることが知られているが、この立方—立方転移がどのような種類の転移であるかを知る目的で、特に $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ について結晶構造の温度依存性、電氣的磁氣的性質を調べた。一方 Sr と Ba に変えた $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ は室温で立方対称であるが、両者の固溶体 $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3 - \text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ についてその結晶対称性を調べ、正方歪みの実現が格子定数に依存することを確認した。又研究の初期においては、この正方歪みが Ni^{2+} イオンを取り囲む酸素の八面体の Jahn-Teller 歪みではないかと期待され、それを確かめるために Ni と Co あるいは Zn イオンで置き換えた物質についても同様の測定を行った。

§ 4.2 試料作成と結晶構造

高純度の SrCO_3 , BaCO_3 , NiO , WO_3 を原料として、これまでにも述べたような粉末焼成法により作成した。焼成は空气中で一度焼きが 1300°C , 二度焼きが $1350^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ といずれも5時間程度である。できた試料の色は淡緑色である。

$\text{Cu K}\alpha$ X線による粉末回折図形を図4.1に示す。図には $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$, 他に比較のために SrTiO_3 の回折図形を載せた。図からも明らかなように $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ は正方晶系に、 $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ は立方晶系に属する。又両者とも格子定数が SrTiO_3 に較べて2倍に相当する超格子線がある。 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 固溶体の室温における格子定数を図4.2に示すが、 Ba 20%以下では正方晶系である。 $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の正方性の温度依存性は(400)回折線を用いて調べた。

その結果を図4.3に示す。室温における歪みは0.6%程度であり、この正方性は連続的に減少して 270°C において立方性になる。X線の強度解析は行っていないので、原子配置に関して確定的な結論を出すことはできないが、 Ni^{2+} , W^{6+} のイオン半径 ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$, $r_{\text{W}^{6+}} = 0.65 \text{ \AA}$) が Ti^{4+} のイオン半径 ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.65 \text{ \AA}$) にほぼ等しいことから判断しても、 Ni^{2+} , W^{6+}

* 高温X線回折は理学電機株式会社 長崎誠三氏にお願した。

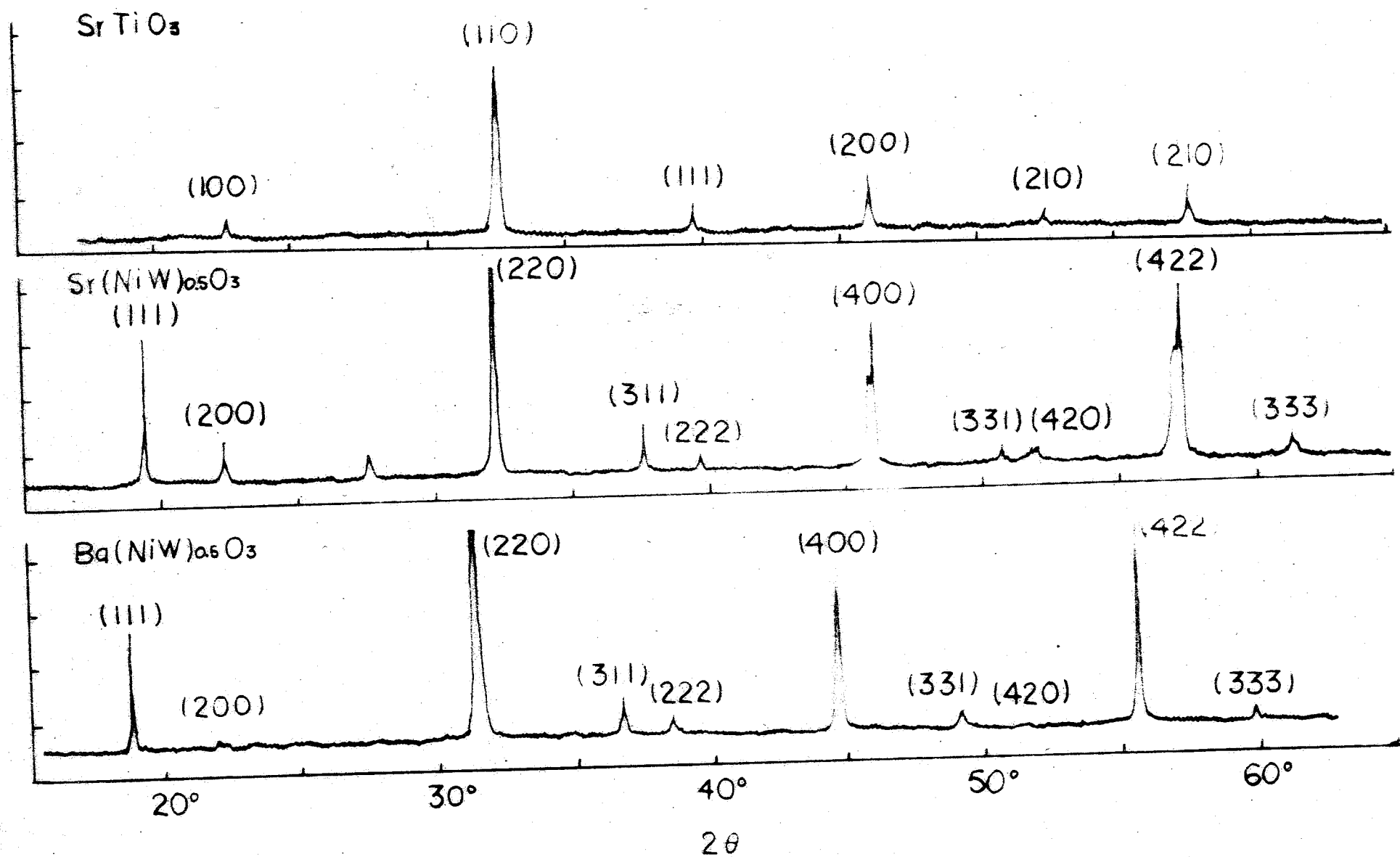


図 4.1 SrTiO_3 , $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 及 $\alpha\text{-Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の X 線回折模様

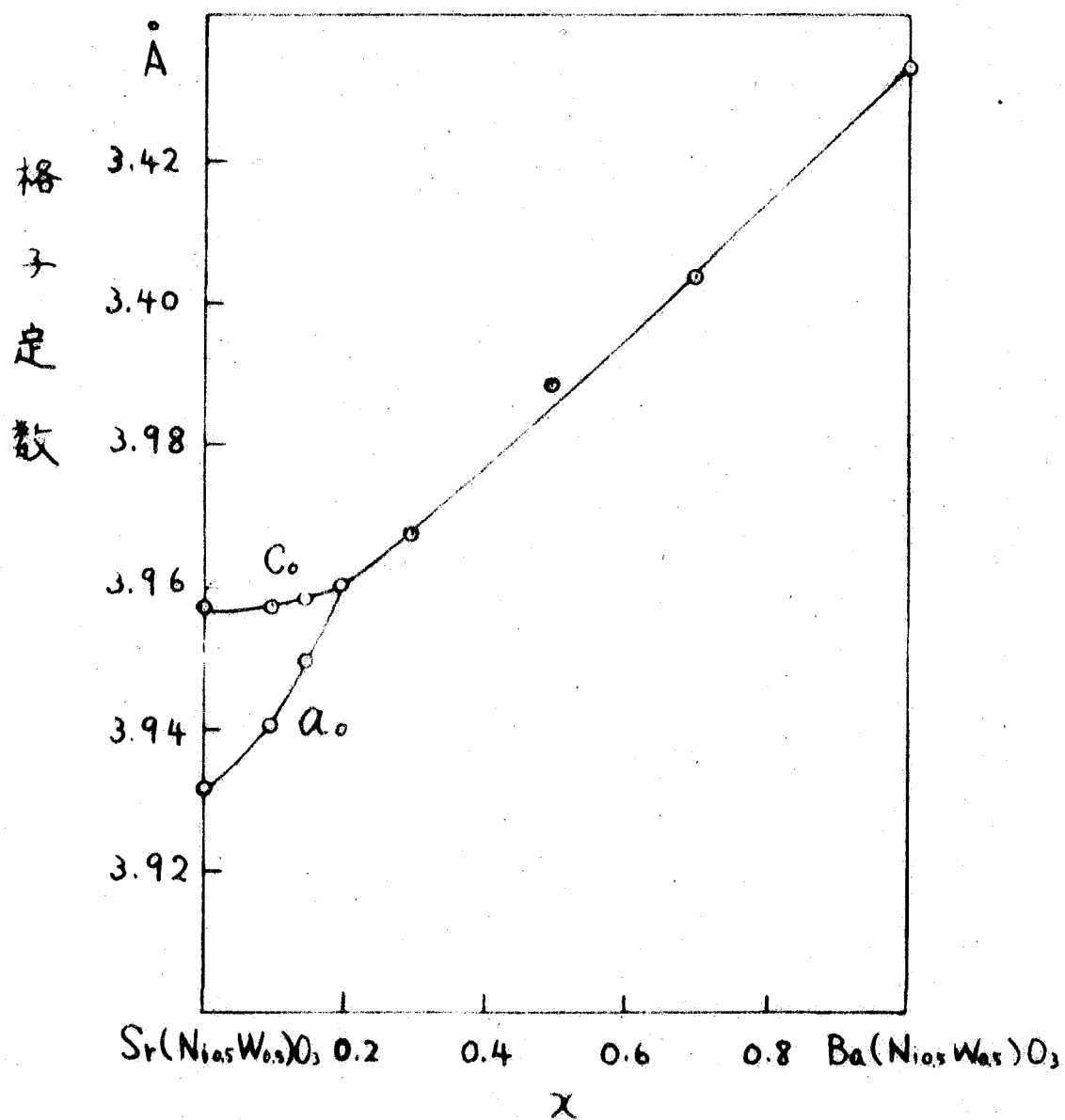
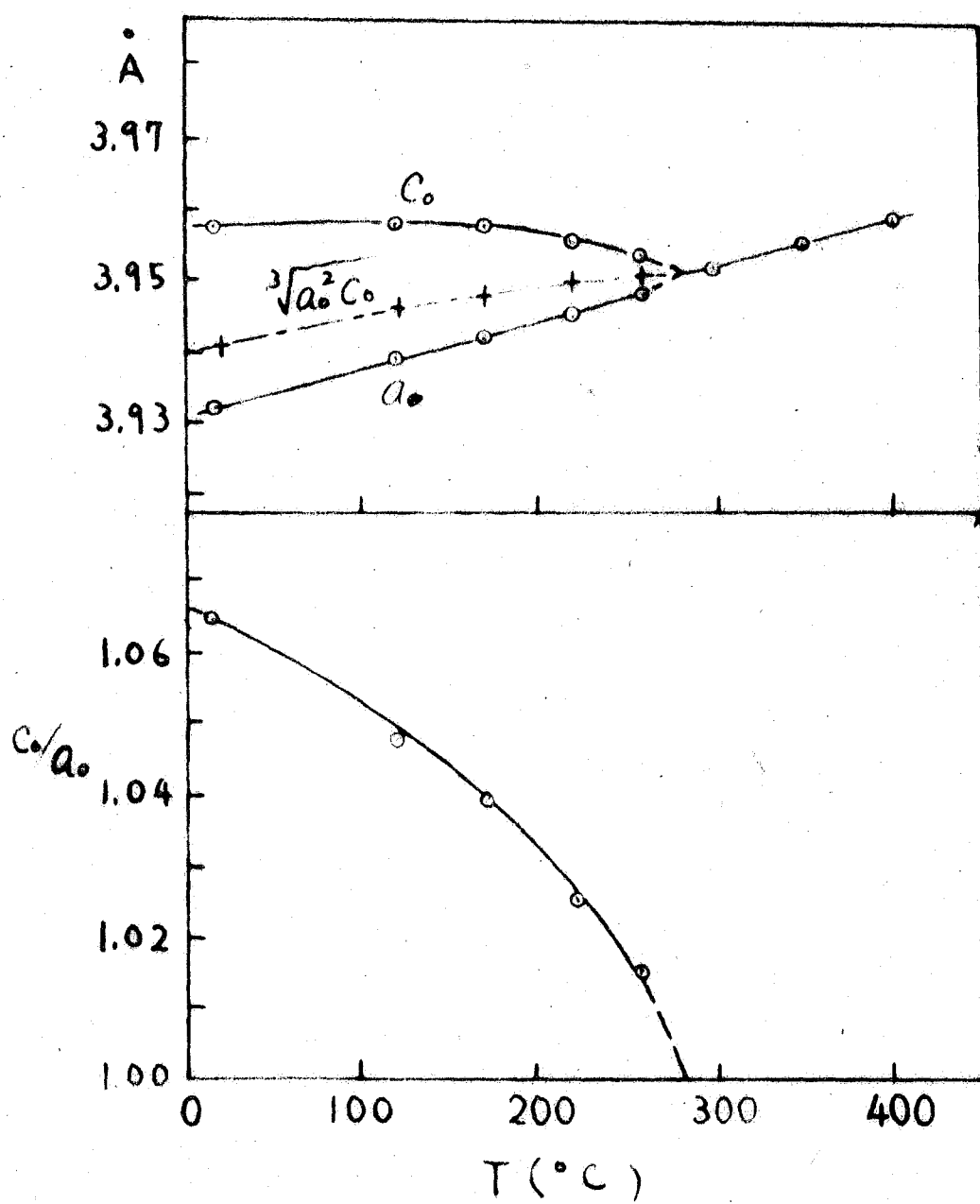


图 4.2 $(Ba_x Sr_{1-x})(Ni_{0.5}W_{0.5})O_3$ 固溶体的
格子定数



四 4.3 $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の格子定数の温度依存性

が6ヶの O^2 に取替わったB siteにあることは間違いないであろう。

しかも Ni^{2+} を用いた O^2 イオンの八面体と W^{6+} を用いた八面体とは大きさが違うから、原子配置として大きなイオンを用いた八面体は大きく、小さなイオンを用いた八面体は小さく歪むような、いわゆる *puckered structure* が想像される。

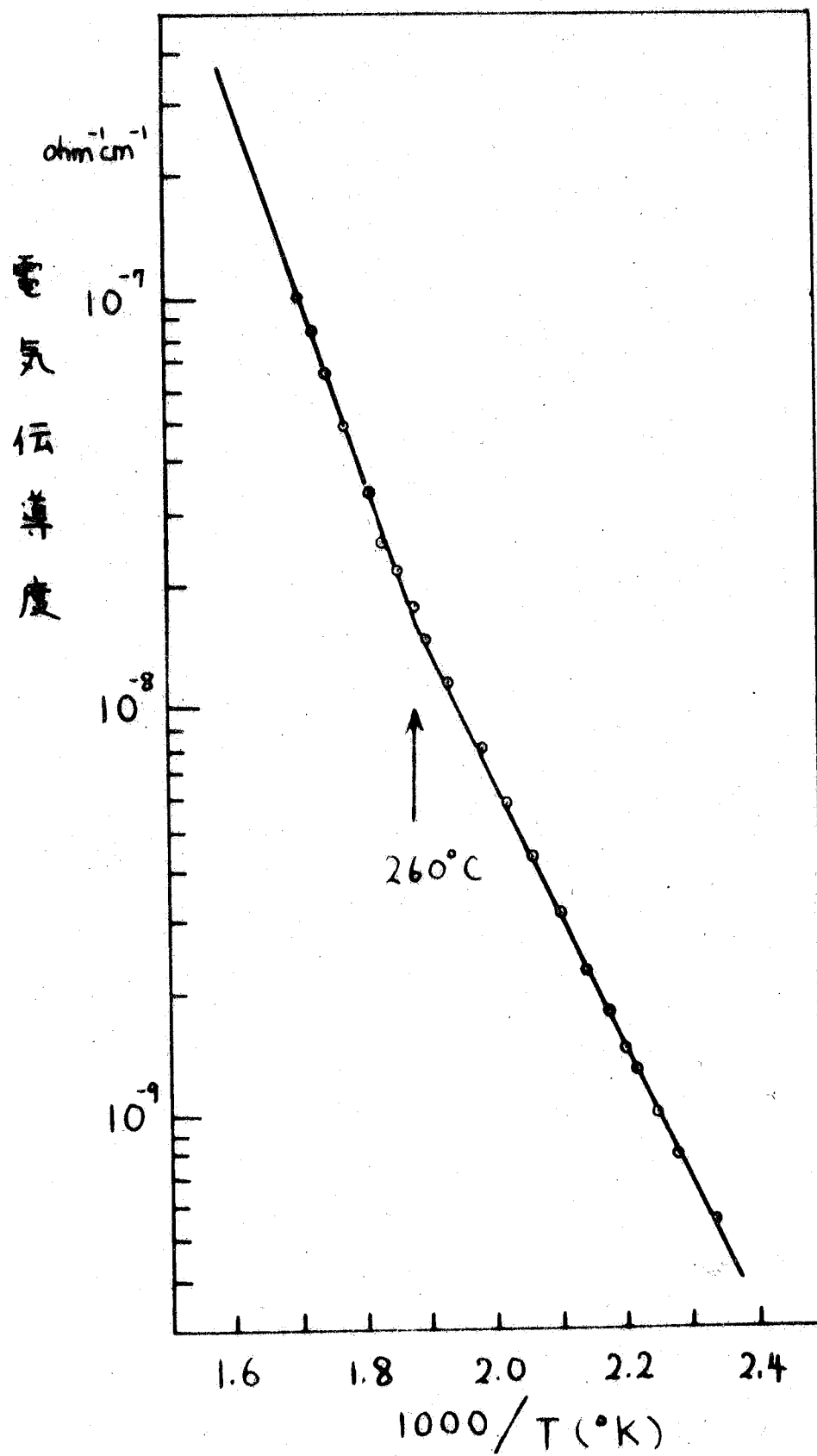
§ 4.3 電気伝導度

電気伝導の測定は二端子法で行った。試料の電気伝導度は室温で $10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度の小さな値である。そこで第2.3の V_2O_5 の低温相の電気伝導度測定のとこで述べたのと同じ方法で測定した。すなわち試料と直列に 10Ω あるいは 100Ω の標準抵抗をつなぎ、これに蓄電池で 100 V の電圧をかけ、標準抵抗の両端の電圧降下を電圧差計で測る方法によって試料に流れる電流を出し、電圧は蓄電池の出力電圧がそのまゝ、全部試料にかかるとして電気伝導度を算出した。使用した試料は $1.5 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 程度の大きさのもので、銀線の電極を鉛ペーストで試料の両面に固着させた。試料支持器は滑石を加工成形し 1000°C で6時間熱処理して作ったもので、絶縁性、耐熱性共に極めてすぐれている。

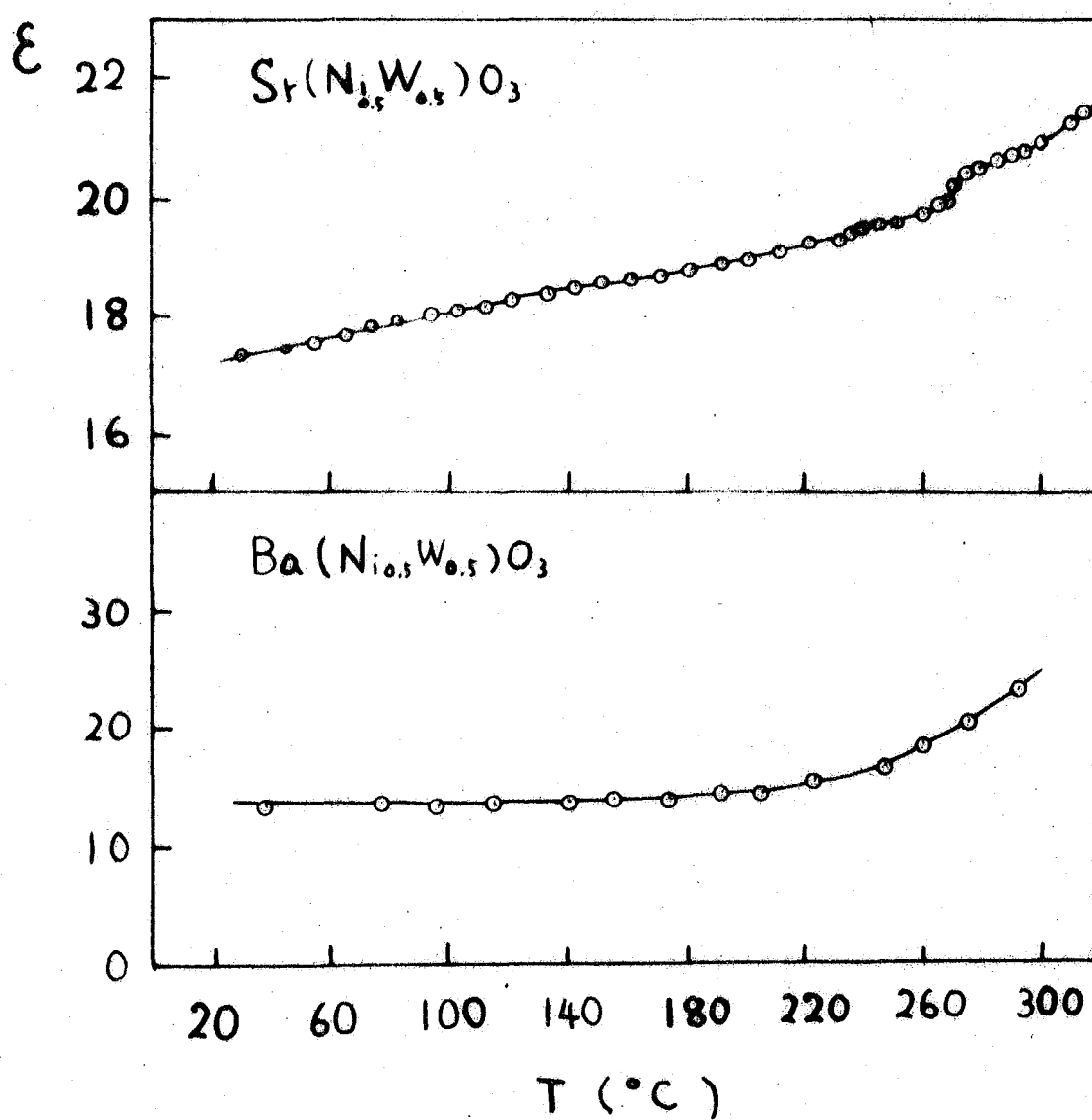
測定結果は図4.4に示すような温度依存性で 260°C に折れ曲りが認められる。この温度は丁度正方→立方転移の温度に相当し、転移直の上で活性化エネルギーが違ふことを意味する。

§ 4.4 誘電測定

チタン酸塩では室温で BaTiO_3 が正方で SrTiO_3 が立方であるのに対し、この酸化物では事情が逆で、 $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ が立方で $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ が正方であるのは興味深い。perovskite型構造で正方であることから当然のことながら、 $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ が室温で強誘電体ではないかという疑問が生じる。これを確かめるために 100 pC/sec の周波数での誘電率の温度依存性を測定した。その結果を図4.5に示す。誘電率の値はチタン酸



14 4.4 $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の電気伝導度



144 4.5 $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ および $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の誘電率

塩やジルコン酸塩に較べて遙かに小さい。又 $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の正方—立方転移における異常は非常に小さく, ferro-para, antiferro-para 転移におけるような peak を示さない。一般に自発分極が消失する Curie 点では分極は不安定になっていて電場によって変りやすい状態になっているから, 誘電率の peak が観測される。誘電率の peak が観測されても, 必ずしも強磁性あるいは反強誘電性と結論することはできないが, 逆に誘電率に peak が認められないときは, この転移が ferro-para あるいは antiferro-para の転移ではないと一応結論してよい。この事は誘電率依存曲線の観測の結果, 強あるいは反強誘電性的な依存曲線が観測されなかった事によっても裏付けられる。以上のように見て $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の正方歪みは強誘電性によるものではないと云える。なお, 誘電率が高温になるほど増加しているのは電気伝導によるものである。

§ 4.5 帯磁率

帯磁率の測定は室温から 300°C 付近まで行った。測定方法は $\text{B}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ の磁気測定に用いた方法と全く同じである。最初に常磁性であるかどうかを知るために磁化特性を調べた結果, 磁化の磁場依存性は 7000 Oe まで直線的であった。図 4.6 と図 4.7 は $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ と $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の帯磁率ならぬその逆数—温度依存性を示す。 $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ では正方—立方転移点^違に相対する 260°C に小さな異常が観測される。転移点付近を除けば, 両物質とも帯磁率は Curie-Weiss の法則に従っている。Curie 定数から求めた Ni^{2+} の有効ボーン磁子数は次の通りである。可なり

$$\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3 \quad \left\{ \begin{array}{ll} 2.92 & (\text{正方相}) \\ 3.06 & (\text{立方相}) \end{array} \right.$$

$$\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3 \quad 3.02$$

$$\mu_B \text{ の } 4 \text{ の理論値} \quad 2.83$$

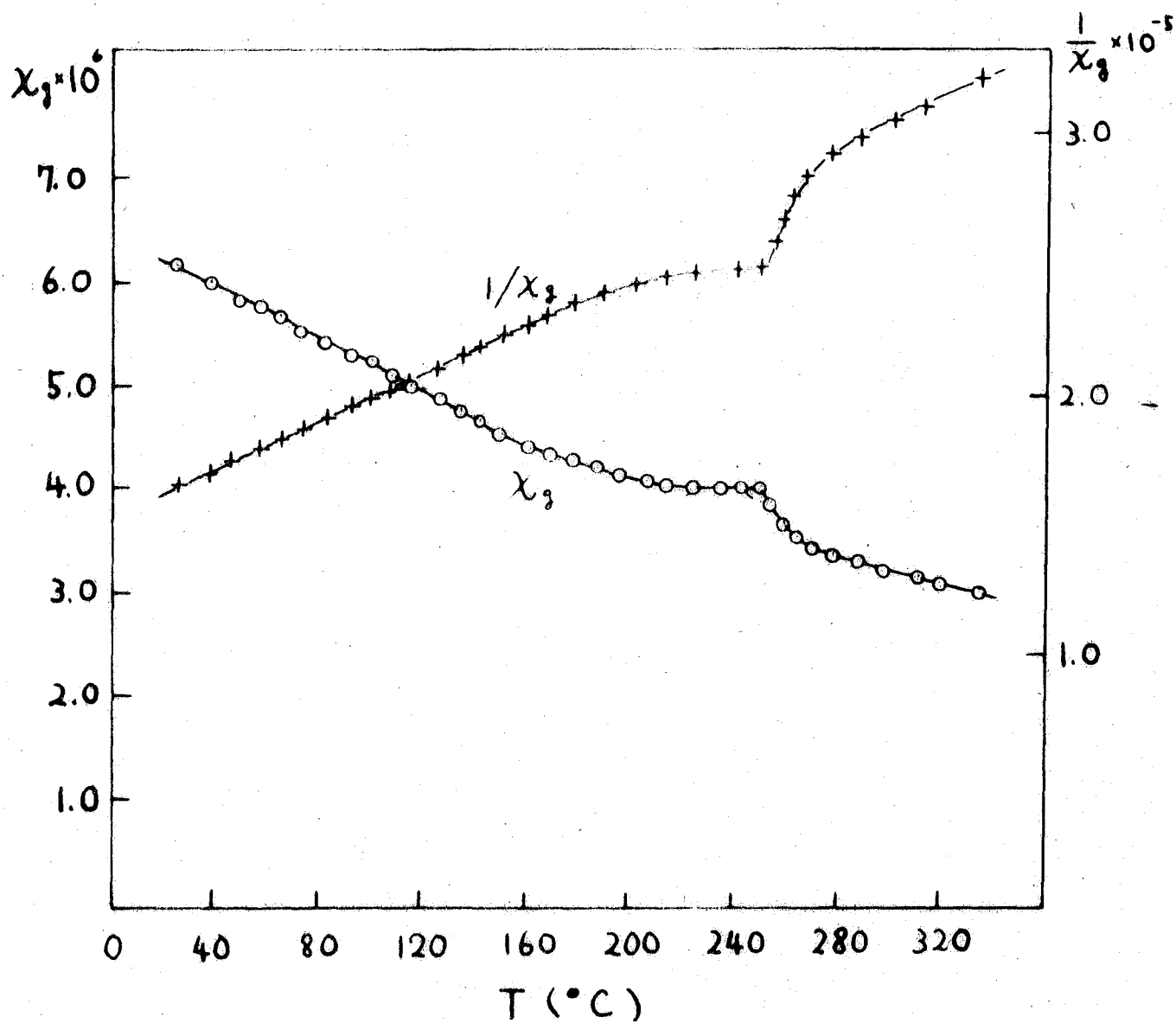


図 4.6 $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の帯磁率

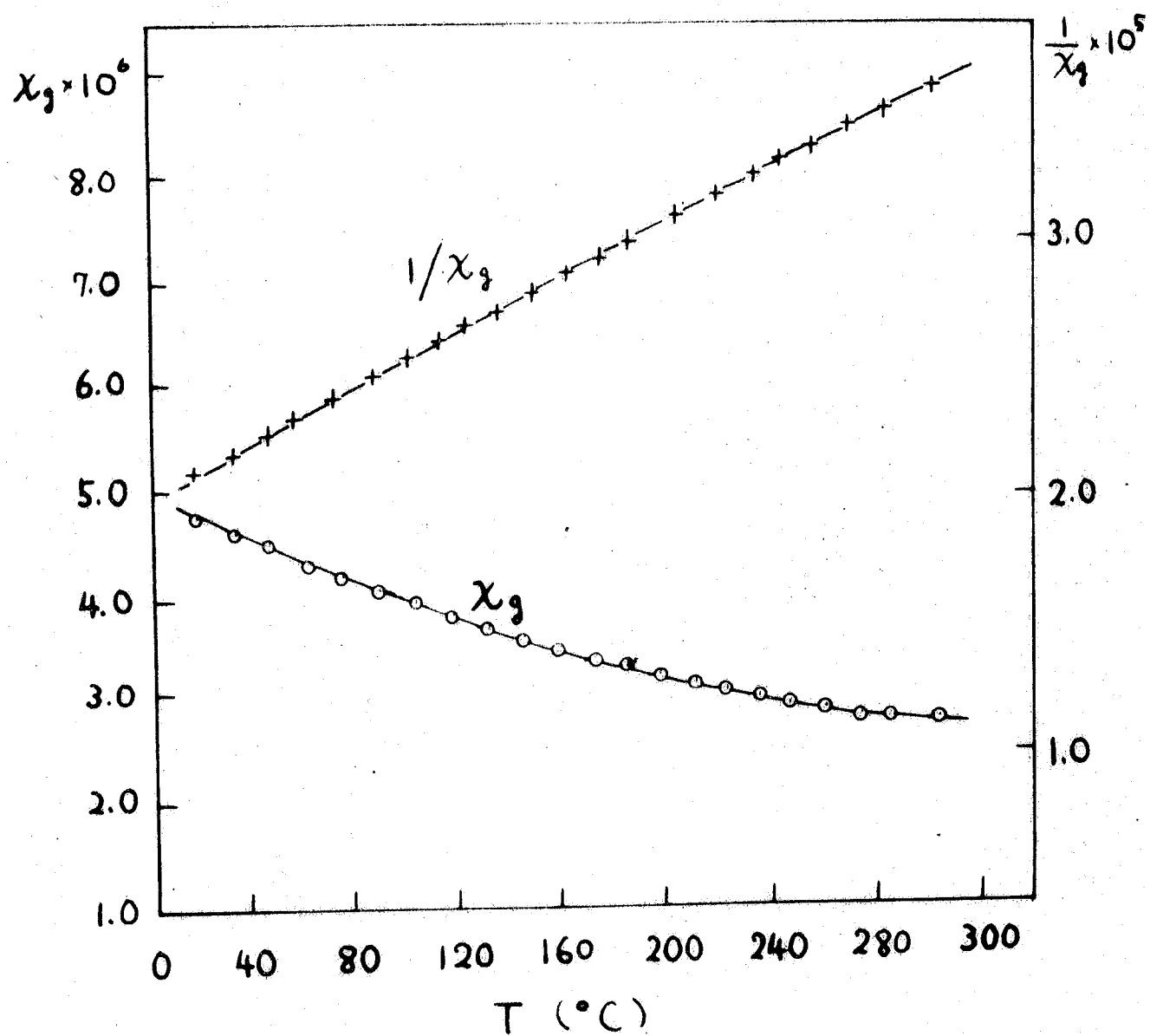


図 4.7 $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の帯磁率

実験値はいずれも、 $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ のみの場合の理論値より少し大きい。この種の酸化物では軌道角運動量も磁気も Ni^{2+} に寄与していると考えられる。³⁾

§ 4.6 $\text{Sr}(\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Sr}(\text{Zn}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ に関する実験

$\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ が強誘電体でも反強誘電体でもないことが判った現在、この物質の結晶歪みの原因として次に考えられるのは Jahn-Teller 効果である。そこで補足的な実験として、 Ni と Co あるいは Zn で置換えた $\text{Sr}(\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ ならびに $\text{Sr}(\text{Zn}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ を作り、結晶の対称性を調べると共に一連の物性を測定した。試料の作製法は $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の場合と全く同じであるが、 Co の酸化物は CoO より試料が得られなため Co_2O_3 を使い、 700°C 以上の高温では Co^{3+} が Co^{2+} に変わることを利用して、 1200°C で長時間熱処理してから急冷して作った。 $\text{Sr}(\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Sr}(\text{Zn}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 共に規則配列による超格子構造をもった perovskite 型で、しかも両者共に正方歪みをもっている。 $\text{Sr}(\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の高温 X 線回折の結果は図 4.8 に示すように 300°C で対称性は立方対称になる。この正方—立方転移点で電気伝導度は $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ におけると同じような折れ曲りを示す (図 4.9)。帯磁率の測定から得られた $\text{Sr}(\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の室温相における Co^{2+} の有効ボーア磁子数は 4.71 であった。また $\text{Sr}(\text{Zn}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の磁性は反磁性であった。

§ 4.7 結晶歪みに対する考察

以上の実験結果から $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ は 260°C 近傍で、 $\text{Sr}(\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ は 300°C 近傍でそれぞれ正方—立方転移をすることが明らかになった。 $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の転移温度は Fresia⁴⁸⁾ によって 400°C と報告されている、われわれの測定と違う。この相異が何によるものであるかは不明であるが、われわれの測定では X 線回折、電気伝導度、誘電率、帯磁率のすべての測定

* 高温 X 線回折は東京工業大学 X 線分析室 加藤誠軌氏にお願いした。

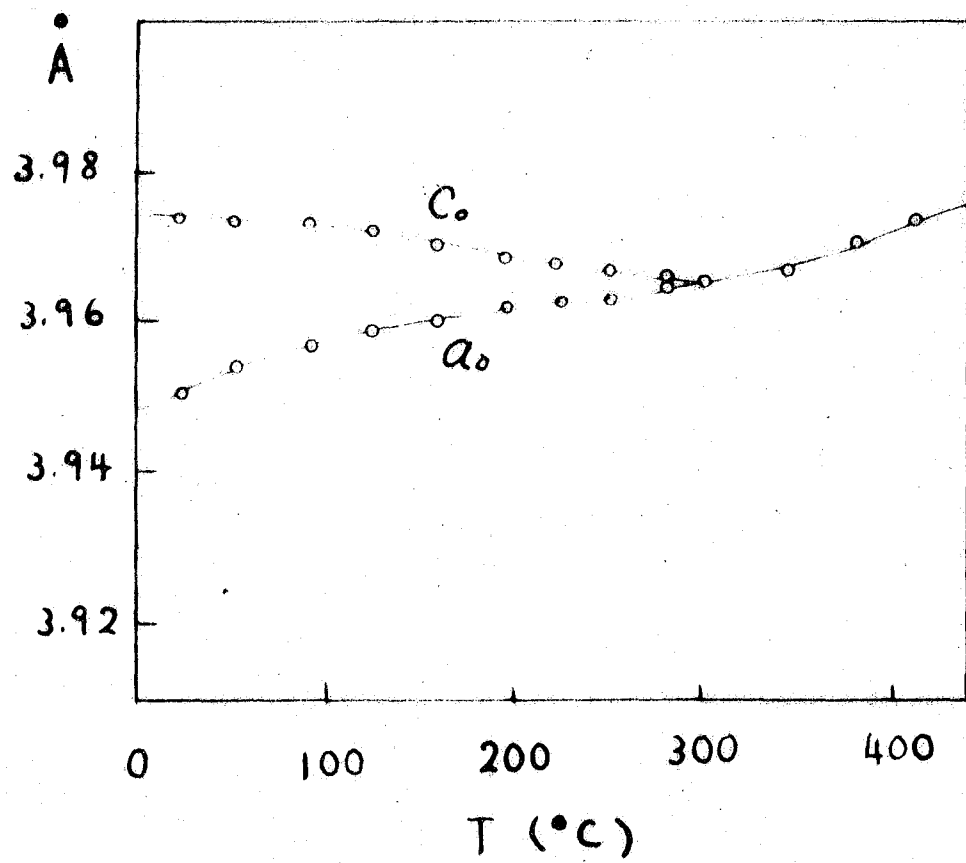


図 4.8 $\text{Sr}(\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の格子定数の
温度依存性

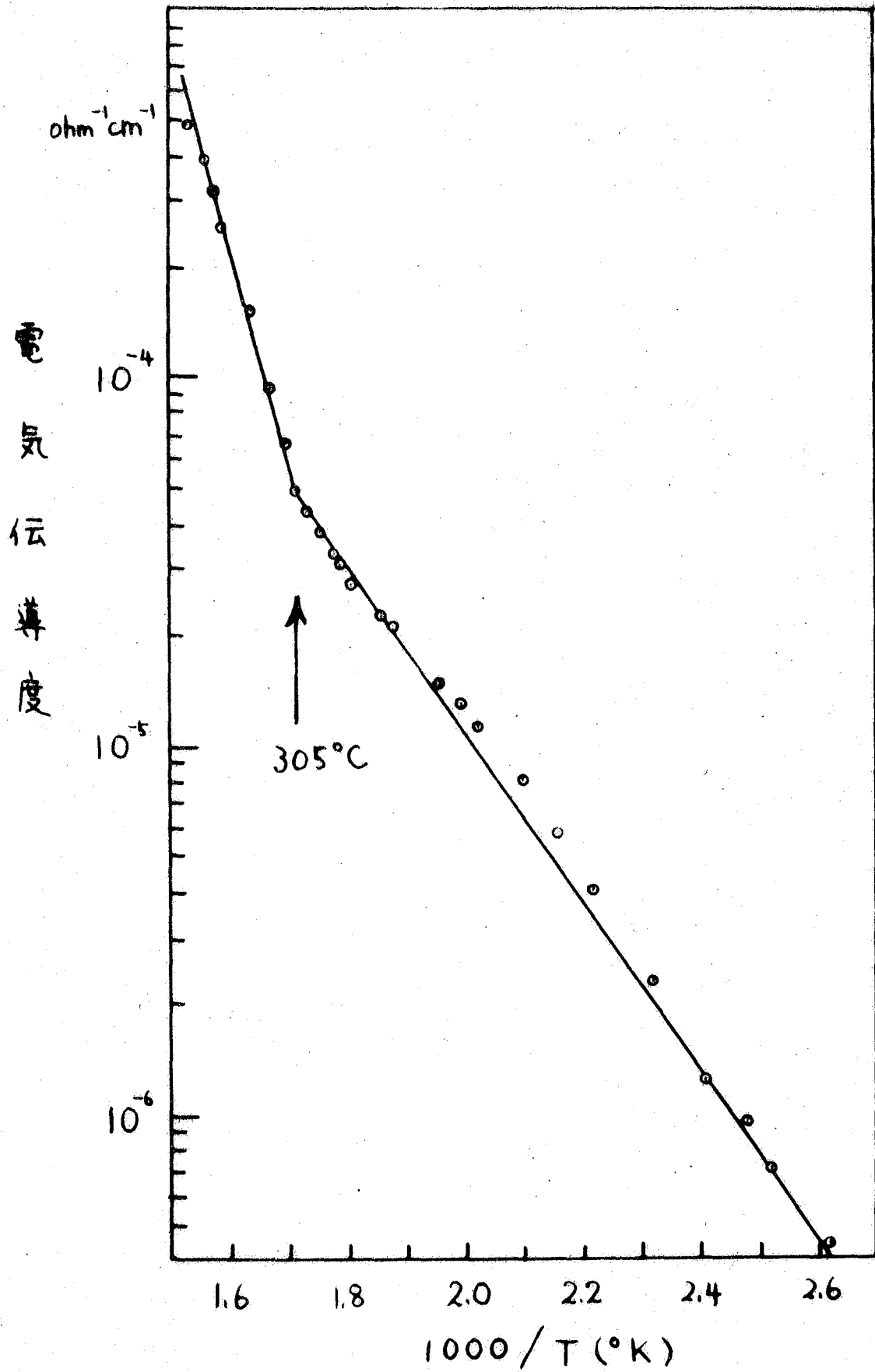


圖 4.9 $\text{Sr}(\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の電気伝導度

から得られた転移温度が一致している。

Brixner⁴⁹⁾によつてこの種の複合酸化物でAイオンがBaのものはずべて室温で立方対称であることが報告されている。一般的に云つて perovskite 型構造の結晶ではAイオンの大きさがその格子の大きさを決めることによつてよいから、Aイオンが大きい程結晶は高い対称性を持ちやすい。Baの酸化物が立方対称であるのに対しSrの酸化物が正方、Caの酸化物がときとして斜方対称になるのが一般である。強誘電体である BaTiO_3 と非強誘電体の SrTiO_3 とが上と逆の順序にあるのはむしろ特例である。この意味で $\text{Sr}(\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_3$ のようなSrの酸化物において、温度をあげていくことと、SrとBaで置き換えていくこととは単位格子の体積を大きくするという意味で同じ効果をもたらす、どちらの場合も結晶は正方から立方対称へ転移する。結局この正方歪みは熱膨張による格子の拡大によつて消失し立方対称になると云つてよいだろう。しかしながら、Srの酸化物が室温相ですなわち格子間隔がある程度小さくなったとき、何故正方歪みをおこすかということは自明ではない。それを説明するのには、格子間隔が縮まればイオンが互いに窮屈になって正方歪みをおこすのであると云えば、感覚的には判りやすいが物理的な表現とは云えない。結局この物質についての最も重要な課題は室温における正方歪みが何故おこるかという問題を物理的な立場から解明していくことにあると考える。

正方歪みがある場合、まず考えられるのは強誘電性による歪みであるが、これは §4.4 において述べた如くその可能性はない。結晶内にスピンの整列がおこるとスピン軸の方向とそれに垂直な方向とでは電子状態が違ふから結合に異方性が生じて、結晶はスピン整列が生じる前に轉べて対称性が悪くなる。これは広い意味での磁歪と云われているが、実際には NiO の Néel 点以下での菱面対称歪みがこれに属する。図4.6の $\text{Sr}(\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_3$ の帯磁率の図において丁度正方—立方転移に相当する温度に異常が見られるが、これは Néel 点とはみなしがたいし、そればかりでなく反磁性を示

す $\text{Sr}(\text{Zn}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ においても正方歪みが観測されることは、この歪みが反強磁性的スピン整列に伴う磁歪でないことを示す。

オニに考えられる可能性は酸素の八面体に囲まれている Ni^{2+} , Co^{2+} イオンの電子の基底状態に縮退がある場合におこる Jahn-Teller 効果である。Danitz-Orgel⁵⁰⁾ に従って八面体対称の結晶場を考慮すると、 Ni^{2+} の電子配置は $(t_{2g})^6(e_g)^2$, Co^{2+} の電子配置は $(t_{2g})^5(e_g)^2$ で Co^{2+} では縮退があるが Ni^{2+} には縮退がない。したがって $\text{Sr}(\text{Co}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ では正方歪みが期待できるが、 $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ では歪みはおこらない筈である。B' イオンの原子価が2価でなく他の値をとっているとも考えられるが、帯磁率から計算される有効ボーア磁子数が Ni^{2+} , Co^{2+} と考えた場合の値にほぼ一致しており、また $\text{Sr}(\text{Zn}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ は反磁性であるから B' が2価であることはオの近似として間違いないように思える。それにも拘わらず三つの化合物とも歪んでいること、特に外殻に一つも電子をもたない Zn^{2+} の化合物ですら歪んでいる事実を考えると、これらの物質の正方歪みの原因を Jahn-Teller 効果に求めることは全く望み薄である。

ところで、これまでわれわれは結晶歪みの原因を Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} などの2価イオンに求めてきたが、かなり性質の違う Co^{2+} でも Zn^{2+} でも歪んでいるとすると歪みの原因はむしろ W^{6+} にあるのではないかと考える必要がある。 WO_3 そのものが複雑な結晶歪みをもっていることを考えれば、その可能性は極めて大きい。そうだとすればこれは従来まだ解明されていない問題であり、少し基礎的な立場に立って別の面から考察を進める必要がある。

これまで結晶歪みの問題は凝集エネルギーの問題と同じように難かしいものとして観みられなかった。例えば、何かある物質の電気伝導度がある温度で異常を示す場合、その物質がその温度で結晶歪みをおこす事が知れると、電気伝導度の異常と結晶歪みに結びつけて説明するにとどまって、何故結晶歪みがおこるかという問題にまでさかのぼって論じようとはしなかった。Fe の β - γ 転移のように bcc から fcc へと原子の完全な配置

がえがおこるような場合では、転移の際の自由エネルギーの変化はかなり大きなものであろうが、こゝで取り上げたいような立方相からの僅かな結晶歪みの場合は、転移に関与するエネルギーは結晶の凝集エネルギー全体に較べれば僅かなものであって、歪みを引き起こす原因を攝動として取り扱ってよいだろう。

凝集エネルギーを決定するものには、結晶の中の格子系、電子系のありとあらゆる因子が含まれているが、攝動として取り扱えるようなエネルギーならば恐らく一つか二つの主要な因子によって引き起こされていると考えてよいだろう。こう考えると物理学者が結晶歪みの問題をどこから手をつけてよいのかも判らぬ難攻不落の問題として放りきしておくのは怠慢のそしりを免れないであろう。そこでこれまで知られている強誘電性歪みや Jahn-Teller 歪みへの反省をかねて、結晶歪みに関してモデル的であるが試論的な考察を進めてみたいと思う。

一般に格子振動のポテンシャルは平衡点付近では変位の2乗に比例する調和函数で表わされる。その他に高次の非調和項もあるが、こゝではひとまずそれと考へに入れないうで話を進める。いま、各原子が結晶歪みのないときの配置をとってその平衡点付近で調和振動をしている場合を考えると、格子系のハミルトニアンは

$$H_L = \frac{1}{2} \sum_{\mu} (P_{\mu}^2 + R_{\mu} Q_{\mu}^2) \quad (4.1)$$

となる。こゝで Q_{μ} は格子の基準振動の座標で、添字 μ は基準振動の種類を表わし、 P_{μ} は Q_{μ} に共役な運動量である。ところでいま仮に実現が期待される結晶歪みが、ある特定の基準座標に相当するものであると仮定するならば、その基準座標にのみ注目すればよいから添字 μ をおとしてよい。すなわち

$$H_L = \frac{1}{2} (P^2 + R Q^2) \quad (4.2)$$

さて、こゝで平衡点もずらすような攝動項を付加する記であるが、強誘電性歪みの場合と Jahn-Teller 歪みの場合とではその形が異なる。強誘電性

においては振動は分極—分極相互作用であって、これは分極の2乗、したがって Q の2乗に比例する。この分極相互作用を緩和するような形に結晶が歪めば格子歪のエネルギーは低くなるのであるから、その符号は歪みによる弾性エネルギーの項とは逆である。そこで分極相互作用の項を γQ^2 とすれば、格子振動に対するポテンシャルは

$$U(Q) = \left(\frac{1}{2}k - \gamma\right)Q^2 + Q \text{ の 4 乗 以上 の 項} \quad (43)$$

となる。 γ は結晶構造、格子間隔、イオンの電子分極率などに関係した定数であって、強誘電性の理論ではこの γ に特殊な温度依存性を与えて、 Q^2 の係数が温度に對しつぎのように1次的に変化することを仮定する。

$$\frac{1}{2}k - \gamma = \frac{T - T_c}{C} \quad (44)$$

$T > T_c$ では分極相互作用より弾性エネルギーの方が勝っているから歪みはあこらないが、 $T = T_c$ で平衡点を中心とした振動は不安定になり、歪みがひきおこされる。4次以上の高次の項があるため振動は別の平衡点を中心⁴⁰⁾にした振動に変わる。これが古くは Devonshire の現象論、最近では Anderson³¹⁾, Cochran³⁰⁾ などによって唱えられている強誘電体の相転移に関する理論に共通した大筋の考え方である。

これに對し、Jahn-Teller 効果はポテンシャルのなかに変位 Q に比例した項を振動として考える。一般にポテンシャルを平衡点からの変位 Q で展開すると、電子に縮退がない場合には1次の項は0であるが、非直線分子において電子の軌道状態が縮退しているときは変位の1次の項が残ることが証明される。この場合ポテンシャルは

$$U(Q) = U(0) + \frac{1}{2}kQ^2 \pm \alpha Q \quad (45)$$

となる。こゝで1次の項の係数 α は、結晶を歪ませたときの電子の運動のポテンシャル $V(r, Q)$ を Q に関して展開したときの1次の係数 $\left(\frac{\partial V}{\partial Q}\right)$ を縮

選んだ二つの函数 ψ_a, ψ_b で採んだものである。 すなわち

$$\alpha = \langle \psi_a | \frac{\partial V}{\partial Q_{a,0}} | \psi_b \rangle \quad (4.6)$$

(4.5) を書きなおすと

$$U(Q) = U(0) - \frac{\alpha^2}{2R} + \frac{1}{2}R(Q \pm \frac{\alpha}{R})^2 \quad (4.7)$$

かくして $Q = \mp \frac{\alpha}{R}$ という歪んだ配置を平衡点としてそのまわりに調和振動することになる。

そこで結晶歪みをもう少し一般的に考えると, Jahn-Teller 効果ならずともポテンシャルのなかに変位の1次の項が振動として含まれるならば, 歪みが引きおこされる筈である。このような振動の例として電子と格子歪みとの相互作用についてその可能性を考えてみることにする。

一般に電子と原子核からできている系の問題を解くとき, 電子の運動は原子核の運動に比べてずっと速いと考えて断熱近似がとられる。いま N 個の電子と G 個の原子核からなる系の波動方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i - \sum_\lambda \frac{\hbar^2}{2M_\lambda} \Delta_\lambda + V(r, R) \right\} \Phi(r, R) = E \Phi(r, R) \quad (4.8)$$

を解く場合を考えよう。ここで第1項は電子の, 第2項は核の運動エネルギーであり, $V(r, R)$ は核および電子の間に働くすべての静電相互作用を表わす。また $r \equiv (r_1, r_2, \dots, r_N)$ は N 個の電子の座標を一括しており, $R \equiv (R_1, R_2, \dots, R_G)$ は G 個の原子核の座標を一括して表わしているものとする。断熱近似では電子の運動と原子核の運動とを分離して考え, 波動函数を電子の波動函数 ψ と核の運動に関する波動函数 χ との積の形

$$\Phi(r, R) = \chi(R) \psi(r, R) \quad (4.9)$$

におく。 ψ を求めるには核の位置 $R_1, R_2, \dots, R_G$ を固定しておいて,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \Delta_j + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = U(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (4.10)$$

を解けばよい。次に(4.9)と(4.8)の波動方程式に代入し、(4.10)を用いれば、

$$\left\{ -\sum_{\lambda} \frac{\hbar^2}{2M_{\lambda}} \Delta_{\lambda} + U(\mathbf{R}) \right\} \chi \Psi = E \chi \Psi \quad (4.11)$$

が得られる。電子の運動範囲は核の運動範囲に較べてずっと大きく、 Ψ の $\mathbf{R}$ による変化も無視し、 $\Delta_{\lambda}(\chi \Psi) = \Psi \Delta_{\lambda} \chi$ とおくと、 χ と $\mathbf{R}$ に関する方程式

$$\left\{ -\sum_{\lambda} \frac{\hbar^2}{2M_{\lambda}} \Delta_{\lambda} + U(\mathbf{R}) \right\} \chi(\mathbf{R}) = E \chi(\mathbf{R}) \quad (4.12)$$

が得られる。結局電子系のエネルギー $U(\mathbf{R})$ は核の配置 $\mathbf{R}$ をパラメータとして含んでおり、この $U(\mathbf{R})$ が核の運動に対するポテンシャルとなる。

ところで電子の運動がおおく核の周辺に比較的局在している場合には、このような断熱近似の方法はそのままでは使えなくなる。核の位置が変わると電子もそれに曳きずられて波動函数が変化するから、電子の運動と核の運動とを分離して扱うことができなくなる。このような場合には(4.10)の電子に関する波動方程式のハミルトニアンに振動として電子と格子歪みとの相互作用を入れる必要がある。それをする前に(4.11)の $U(\mathbf{R})$ を平衡点のまわりには展開して変位の2次の項だけ考え、更に変位を標準座標 Q に変換して、

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q^2} + U(Q) \right\} \chi = E \chi, \quad (4.13)$$

$$U(Q) = U(0) + \frac{1}{2} k Q^2 \quad (4.14)$$

の形に変えておく。そうすれば歪みがない場合の電子系の波動方程式は

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, 0) \right\} \Phi_n(\mathbf{r}, 0) = U_n(0) \Phi_n(\mathbf{r}, 0) \quad (4.15)$$

の形になる。 $\Phi_n(\mathbf{r}, 0)$ は格子歪みが無い場合、即ち無摂動のときの波動函数で、添字 n は電子の量子状態を意味し、 $U_0(0) < U_1(0) < U_2(0) < \dots$ とする。⁵¹⁾ 摂動として入れる電子と格子歪みの相互作用には Bloch が唱えた "deformable potential" の仮定⁵²⁾、また Bardeen, Shockley が導入した "deformation potential" の近似⁵³⁾ があるが、いずれの場合にも変位の 1 次 に比例している。そこで Kubo, Toyozawa による一般的な取り扱いに従って、

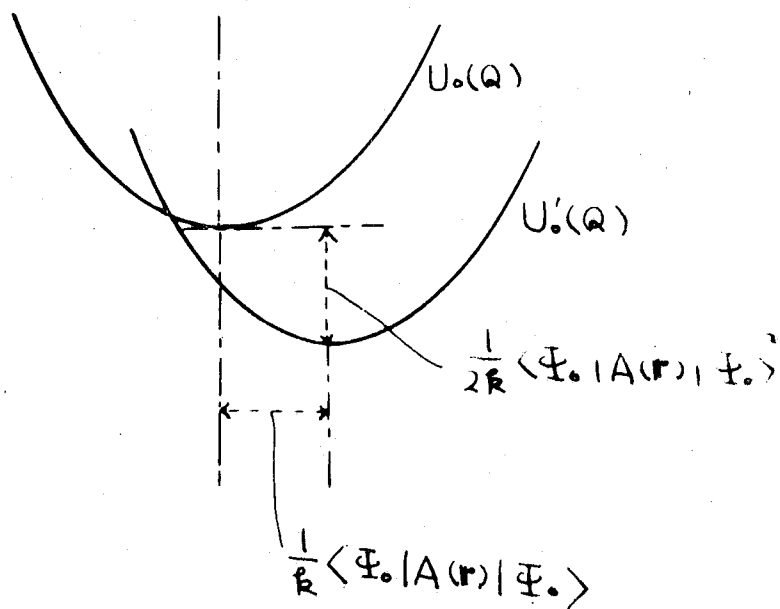
$$V' = -Q A(\mathbf{r}) \quad (4.16)$$

の形をとることにする。これによって 1 次の摂動法を適用すれば、

$$U_0(Q) = U_0(0) + \frac{1}{2} R Q^2 - Q \langle \Phi_0 | A(\mathbf{r}) | \Phi_0 \rangle, \quad (4.17)$$

$$\bar{\Phi}(\mathbf{r}, Q) = \Phi_0 - \sum_n \frac{Q \langle \Phi_n | A(\mathbf{r}) | \Phi_0 \rangle}{U_n(0) - U_0(0)} \quad (4.18)$$

となる。(4.17) から明らかなように調和振動の平衡点は $Q = \frac{1}{R} \langle \Phi_0 | A(\mathbf{r}) | \Phi_0 \rangle$ にずれ、ポテンシャルの底は $U(0)$ から $U(0) - \frac{1}{2R} \langle \Phi_0 | A(\mathbf{r}) | \Phi_0 \rangle^2$ にさがる(図 4.10)。またそれに伴って電子の状態も(4.18)のような変化を受ける。ここに述べた一般論は実は格子欠陥に捕えられた電子または正孔(例えば半導体の donor, acceptor あるいはアルカリハライドの着色中心など)に対する取り扱いと全く同じであるが、遷移金属酸化物におけるように、電子が非常におそくてエネルギー帯が狭く、またイオン結晶でありながらかなりの共有結合性が混っている場合には、各格子点付近に局在している電子がある特定の基準座標 Q と結びつくことによって、自らはある方向には共有結合、ある方向にはイオン結合というような異方性をもった化学結合を形成し、格子にはそれに相応した結晶歪みを生ぜしめるという事態が、結



114 4.10 振動 $V' = -QA(r)$ による調和振動
の平衡点のずれ

晶全体にわたる協力現象としておこってもよいように考えられる。

ここに述べたことは全くの憶測にすぎないが、 $\text{Sr}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$, WO_3 の結晶歪みのみならず一般に遷移金属酸化物が示す複雑な結晶歪みが、格子変形に対して電子雲が歪みやすいというd電子特有の性質に起因するものであることは間違いないだろう。格子変形との結合が強いのは云いかえれば(4.18)の $\langle \Psi_0 | A(r) | \Psi_0 \rangle$ が大きいことを意味するが、このような電子は当然電場によっても歪みやすいであ³う。従って一般に遷移金属イオンの電子分極率が大きいこと、すなわちその酸化物の屈折率が大きいことと、ここに述べたような結晶歪みとは全然関連のないことではないと思われる。

結 語

以下、本研究の結果を要約する。 V_2O_3 , Ti_2O_3 に見られる金属-半導体転移に関しては、熱起電力の測定によると高温相においては金属と同じような縮退した電子状態にあるが、低温相では電子あるいは正孔は深い捕縛状態 (trapped state) にある。この捕縛状態は温度をあげるかわりに、 V_2O_3 では結晶内に僅かに正孔を殖やすこと、 Ti_2O_3 では僅かに電子を殖やすことによっても解離することが判った。このことはこの捕縛状態がある種の電子相関によって引き起こされているという可能性を示唆する。Ba ($Fe_{0.5}Re_{0.5}$) O_3 は $60^\circ C$ を臨界温度としてそれ以下では強磁性的性質を示す。自発磁化の値から判断するとフェリ磁性の可能性が濃いが、金属的な電気伝導性を示し単純にイオン結晶と考えることはできない。磁性と電気伝導の問題として興味をもたれる物質の一つである。次に $Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ の強誘電性は Fe, Ta が不規則配列をしているため、通常の強誘電体とは異なり、Curie 点の上でも自発分極が残るなど特異な性質を示した。最後に $Sr(Ni_{0.5}W_{0.5})O_3$ は $260^\circ C$ に正方-立方転移があることも見出し、種々の測定と同類物質である $Sr(Co_{0.5}W_{0.5})O_3$, $Sr(Zn_{0.5}W_{0.5})O_3$ などについての実験から、低温相での結晶歪みが強誘電性や Jahn-Teller 効果によるものでなく、従来あまり論じられたことの無い別の効果に求めなければならない事を知った。磁性や電気伝導性は d 電子があらゆる形で関与しているからこれまでもいろいろと論じられたが、強誘電性や結晶歪み (Jahn-Teller 効果は除いて) は d 電子の性質と関連づけて論じられたことはなかった。遷移金属酸化物では理想的なイオン結合も理想的な金属結合もつくりにくく、電子の平均自由行程が格子間隔と同じ程度の大きさであるという事情が、電子と格子との結びつきを強くしている所以であろう。このような共有結合を形成している d 電子のふるまいを明らかにするため多くの研究が今後に期待される。

稿を終えるにあたって、本研究がこのような形にまとまるまでには、大勢の方々の指導と援助がなくてはできなかったことを強調しなければならぬ。就中、沢田正三先生は本研究の指導はもとより、日頃実験室で遭遇する実験上の細かな問題の指導から、研究者精神ともいふべきものの育成に到るまで、常に自ら先頭にたって実行されることによって啓蒙された。今日著者が一研究者としてあるのは、そのすべてを先生に負っていると言っても過言ではない。ここに改めて深く感謝の意を表する次第である。

野村昭一郎助教授には本研究に関して直接的な指導を頂いた。本研究の大半は野村助教授との共同の形で行われたものである。柳武敏氏には常に有益な討論をして頂いた。又 Ti_2O_3 の熱起電力と熱膨張のデータは氏の修士論文から引用させて頂いた。中川雄彦氏には V_2O_3 の比熱測定をして頂いた。月岡正至氏には V_2O_3 の熱起電力測定を援助して頂いた。X線分析室の加藤誠軌氏には尠大の数にのぼる試料のX線回折をお願いした。本庄研究室厚田仁平氏には $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ の他温でのX線回折でお世話になった。これらの方々に表によりお礼申し上げる次第である。

参考文献

- 1) M. Foëx and J. Wucher ; C.R Acad. Sci. (Paris) 241 (1955) 184.
- 2) F. J. Morin ; Phys. Rev. Letters 3 (1959) 34.
- 3) E. P. Warekois ; J. Appl. Phys. Suppl. 31 (1960) 3465.
- 4) P. H. Carr and S. Foner ; J. Appl. Phys. Suppl. 31 (1960) 3445.
- 5) A. Paoletti and S. J. Pickart ; J. Chem. Phys. 32 (1960) 308.
- 6) J. B. Goodenough ; Phys. Rev. 117 (1960) 1442.
- 7) J. Yamashita and T. Kurosawa ; J. Phys. Chem. Solids 5 (1958) 34.
- 8) A. J. Mac Millan ; M. I. T. Laboratory for Insulation Research
Technical Report 172 (1962).
- 9) A. D. Pearson ; J. Phys. Chem. Solids 5 (1958) 316.
- 10) G. Shirane, S. J. Pickart and R. Newnham ; J. Phys. Chem. Solids 13
(1960) 167.
- 11) T. Kawakubo, T. Yanagi and S. Nomura ; J. Phys. Soc. Japan
15 (1960) 2101.
- 12) J. Yahia and H. P. R. Frederikse ; Phys. Rev. 123 (1961) 1259.
- 13) S. Nomura, T. Kawakubo and T. Yanagi ; J. Phys. Soc. Japan
16 (1961) 706.
- 14) S. Sawada ; Rep. Inst. Sci. Tech. Univ. of Tokyo 10 (1956) 107.
- 15) M. Foëx ; Compt. rend. 223 (1946) 1126.
- 16) I. G. Austin ; Phil. Mag. 2 (1962) 961.
- 17) J. C. Slater ; Phys. Rev. 82 (1951) 538.
- 18) N. F. Mott ; Phil. Mag. 6 (1961) 287.
- 19) P. W. Anderson ; Phys. Rev. 29 (1950) 350.
- 20) J. C. Slater ; Quant. Progr. Rep. M. I. T. July 15, 1 ;
Oct 15, 1 (1953).
- 21) J. B. Goodenough ; Phys. Rev. 100 (1955) 695.

- 22) P. W. Anderson and H. Hasegawa ; Phys. Rev. 100 (1955) 675.
- 23) C. Zener ; Phys. Rev. 82 (1951) 403.
- 24) J. Kanamori ; J. Phys. Chem. Solids 10 (1959) 87.
- 25) G. H. Jonker ; Physica 22 (1956) 707.
- 26) E. Wainer and A. N. Salomon ; Titanium Alloy Mfg. Elec. Rep. 8 (1942).
- 27) B. W. Wul and I. M. Goldman ; Compt. rend. U. S. S. R. 46 (1945) 139.
- 28) 小川建男 ; 物性論研究 No. 6 (1947) 1.
- 29) J. C. Slater ; J. Chem. Phys. 9 (1941) 16.
- 30) W. Cochran ; Advances in Physics 9 (1960) 387.
- 31) P. W. Anderson ; Conference on Dielectrics Moscow (1960).
- 32) A. S. Barker and M. Tinkham ; Phys. Rev. 125 (1962) 1527.
- 33) W. G. Spitzer et al ; Phys. Rev. 126 (1962) 1710.
- 34) I. Lifkowitz ; Proc. Phys. Soc. 80 (1962) 868.
- 35) 野村昭一郎 ; 日本物理学会誌 16 (1961) 693.
- 36) H. Kramers ; Physica 1 (1934) 182.
- 37) J. Longo and R. Ward ; J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961) 2816.
- 38) A. W. Sleight, J. Longo and R. Ward ; Inorg. Chem. 1 (1962) 245.
- 39) N. Davy ; Phil. Mag. 33 (1942) 575.
- 40) A. F. Devonshire ; Phil Mag. 40 (1949) 1040. ; ibid. 42 (1951) 1065.
- 41) J. C. Slater ; Phys. Rev. 78 (1950) 748.
- 42) T. Kurosawa ; J. Phys. Soc. Japan 16 (1961) 1298.
- 43) H. D. Megaw ; Acta Cryst. 5 (1952) 739. ; ibid. 2 (1954) 187.
- 44) G. A. Smolenskii et al ; Solid State Physics 1 (1959) 990 ;
J. Tech. Phys. (USSR) 28 (1958) 2152.
- 45) S. Nomura and T. Kawakubo ; J. Phys. Soc. Japan 17 (1962) 573.
- 46) V. A. Bokov and I. E. Mylnikova ; Solid State Physics 3 (1961) 841.
- 47) S. Nomura and T. Kawakubo ; J. Phys. Soc. Japan 16 (1961) 1642.

ibid. 17 (1962) 1771.

48) E. J. Fresca, L. Katz and R. Ward ; J Amer Chem Soc 81 (1959) 4783.

49) L. H. Brewster ; J Phys Chem 64 (1960) 165.

50) J. D. Darity and L. E. Orgel ; J. Phys. Chem Solids 3 (1957) 20.

51) A. Sommerfeld u. H. Bethe ; Elektronentheorie der Metalle

Handb Phys. 24/2 (1933)

52) J. Bandeen and W. Shockley ; Phys Rev 80 (1950) 72.

53) R. Kubo and Y. Toyozawa ; Progr. Theor. Phys. 13 (1955) 160.