

目 次

まえがき..... i

I 序 論

はじめに..... 島田昌彦... 3

II 結 晶 化 学

1 組成と結晶構造	金丸文一... 7
1 ペロブスカイト型構造 7	4 相転移 13
2 理想的なペロブスカイト型構造からのずれ 9	5 複数のAあるいはBイオンを含む複合ペロブスカイト型化合物 14
2.1 正方晶ペロブスカイト型構造 9	6 不定比ペロブスカイト型化合物 15
2.2 三方晶ペロブスカイト型構造 10	7 ペロブスカイト関連化合物 16
2.3 斜方晶ペロブスカイト型構造 10	文 献 18
3 六方晶 ABX_3 の構造 11	
2 不定比性と欠陥構造	水崎純一郎... 20
1 ペロブスカイト構造の特徴と組成変動 20	3.3 欠陥相互の平衡関係 25
1.1 Tolerance factor と置換固溶による欠陥生成 20	3.4 気相, あるいは他の相との平衡と欠陥生成 26
1.2 組成変動を伴う欠陥生成 21	3.5 平衡欠陥濃度の計算法と図式表示 27
1.3 Bサイトが不足の場合と層状のペロブスカイト関連構造 22	4 代表的なペロブスカイト型酸化物の酸素不定比性と欠陥平衡 27
1.4 複合ペロブスカイト構造とその中での欠陥生成 22	4.1 一般的特徴 27
2 欠陥生成への制約条件 23	4.2 Bサイトの価数が固定されていて不定比性がごく小さい場合——酸化物イオン誘導体 28
2.1 欠陥生成への電気的中性条件からの制約 23	4.3 誘電体, 半導体—— $BaTiO_3$ 系, $KTaO_3$ 系など 29
2.2 欠陥生成への相平衡からの制約 23	4.4 Bサイトの混合原子価状態——局在電子系 30
2.3 欠陥相互の平衡による制約 24	4.5 半金属, 金属的導電体 33
3 ペロブスカイト型酸化物の欠陥平衡論 24	4.6 プロトン導電体 33
3.1 考慮すべき欠陥種 24	文 献 33
3.2 電気的中性条件 25	

III 固体物性

- 3 非金属固体の熱物性——ペロブスカイト酸化物を中心に……………中村哲朗…37
- 1 固体の熱容量と Debye モデル 37
- 2 Debye 温度とその支配因子 41
- 3 固体の熱膨張と Ruffa のモデル 44
- 4 固体のフォノンによる熱伝導率 48
- 文 献 51
- 4 電子伝導性……………田口秀樹…52
- 1 軌道の重なり方 52
- 2 ReO_3 の電気的性質 54
- 3 バンド構造 55
- 4 クーロンポテンシャル 57
- 5 具体的な例 58
- 5.1 金属的な電気伝導 58
- 5.2 混合原子価と電気的性質 59
- 酸素欠損 59 / Aサイトの置換 60
- 5.3 金属-絶縁体(半導体)転移 61
- 組成変化 61 / 温度変化 62
- 文 献 62
- 5 イオン伝導性……………岩原弘育…65
- 1 酸化物イオン伝導性 65
- 2 ハロゲン化物イオン伝導性 67
- 3 プロトン伝導性 68
- 4 リチウムイオン伝導性 70
- 5 銀イオン伝導性 71
- 文 献 72
- 6 超伝導性……………高野幹夫…73
- 1 複合銅酸化物高温超伝導体の組成と構造の概略 73
- 2 電子状態と超伝導性 75
- 2.1 電子状態—— $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ を例として 75
- 2.2 超伝導特性 77
- 3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の固体化学 78
- 3.1 相図 78
- 3.2 酸素含有量と超伝導特性 79
- 3.3 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の単結晶 81
- 3.4 パルク材 82
- 文 献 82
- 7 強誘電性……………鶴見敬章…84
- 1 圧電性, 焦電性と強誘電性 84
- 2 チタン酸バリウムの相転移と Devonshire の理論 84
- 3 Slater の理論と結晶化学 87
- 4 ソフトモード理論 89
- 5 緩和型強誘電体(リラクサー)のモデル 92
- 6 残された問題点と最近の研究 93
- 文 献 94
- 8 磁 性……………武田保雄…95
- 1 磁気構造 95
- 2 具体的な例 96
- 2.1 RTiO_3 および $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$ 96
- 2.2 RVO_3 および AVO_3 97

- 2.3 RCrO_3 および ACrO_3 97
 2.4 RMnO_3 および $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 98
 2.5 RFeO_3 および $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 99
 2.6 RCoO_3 および SrCoO_3 101
 2.7 その他の化合物 103
 文献 103

IV 構造・形態制御

- 9 単結晶育成 児嶋弘直... 107
- 1 酸化物単結晶育成法 107
- 1.1 引き上げ法 (CZ 法) 107
 1.2 ベルヌーイ法 108
 1.3 浮遊帯域法 (FZ 法) 108
 1.4 ブリッジマン法 108
 1.5 フラックス法 108
 1.6 トップシード法 (TSSG 法) 108
- 1.7 溶媒移動浮遊帯域法 (TSFZ 法) 109
- 2 ペロブスカイト型化合物の単結晶育成 109
- 2.1 チタン酸バリウム単結晶 109
 2.2 チタン酸ストロンチウム単結晶 110
 2.3 酸化物高温超伝導体単結晶 110
 文献 112
- 10 強誘電体薄膜の気相成長 塩埜 忠... 114
- 1 CVD 法 114
 性質制御 118
- 2 製膜方法 115
- 3 薄膜成長結果 115
- 3.1 薄膜の結晶相 115
 3.2 薄膜の結晶相・組成制御に基づく電気的
 性質 120
 3.3 薄膜組成と膜厚の再現性と空間的均一性 120
 3.4 酸化剤による特性制御 120
 文献 121
- 11 原子レベルの構造制御 川合真紀... 122
- 1 チタン酸ストロンチウムの表面構造 機能 124
 122
 文献 127
- 2 ペロブスカイト型化合物の原子層成長と
- 12 ゼル・ゲル膜 平野真一... 128
- 1 合成プロセス 128
 膜 132
- 2 薄膜の合成例 129
- 2.1 $\text{Li}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$, Ti/LiNbO_3 薄膜 130
 2.2 BaTiO_3 膜 132
 2.3 $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3(\text{PLT})$, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3(\text{PZT})$
 2.4 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3(\text{PMN})$, $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$
 (KTN) 膜 134
 文献 137
- 13 ペロブスカイト系材料の繊維化 神谷寛一... 138
- 1 押し出し成型法による PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 繊維の調製 138
 および $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ の繊維化 139
- 2 ゼル・ゲル法による BaTiO_3 , PbTiO_3
 3 その他の方法による繊維化 143
 文献 144

V 材料応用

- 14 触 媒安田弘之, 御園生 誠... 149
- 1 ペロブスカイト触媒の特徴 149
 - 2 完全酸化(燃焼)反応 150
 - 2.1 A, B金属イオン種の役割 150
 - 2.2 原子価制御効果 150
 - 2.3 活性金属種の共存による相乗効果 152
 - 3 NO_x 除去反応 153
 - 3.1 H₂, CO, 炭化水素による NO 還元 153
 - 3.2 NO 分解および吸収 153
 - 4 その他の触媒反応 154
 - 4.1 メタンの酸化的カップリング 154
 - 4.2 水素化, 水素化分解 154
 - 4.3 その他 155
 - 5 ペロブスカイトの高表面積化 155
- 文 献 156
- 15 熱敏感材料桑原 誠... 159
- 1 熱敏感特性——物質と特性の概要 159
 - 2 PTCR 材料の製造法 160
 - 2.1 BaTiO₃ 半導体セラミックス 160
 - 2.2 Mn 系磁性半導体セラミックス 161
 - 3 PTCR 特性と発現機構 161
 - 3.1 BaTiO₃ 半導体セラミックス 161
 - 3.2 BaTiO₃ の半導体化 161 / 粒界ポテンシャル障壁層の形成 162 / PTCR 特性と相転移との関係 163
 - 3.2 Mn 系磁性半導体セラミックス 164
 - 4 PTCR 材料の応用と将来展望 166
- 文 献 166
- 16 高温酸素電極材料山本 治... 169
- 1 SOFC 酸素極用ペロブスカイト型酸化物の導電性 169
 - 2 ペロブスカイト系酸化物の酸素還元特性 171
 - 3 ペロブスカイト型酸化物中での酸化物イオン拡散 172
- 文 献 173
- 17 WO₃ とエレクトロクロミズム桑原勝美... 175
- 1 活用されるエレクトロクロミズム 175
 - 1.1 光の反射率と吸収率のダイナミックな調節 175
 - 1.2 可視光吸収スペクトルの設計 176
 - 2 WO₃ と M_xWO₃ 177
 - 2.1 WO₃ の構造 177
 - 2.2 M_xWO₃ の構造と特性 178
- 文 献 181
- 18 圧電・焦電セラミックス竹中 正... 182
- 1 圧電性 182
 - 2 圧電セラミックス 184
 - 2.1 BaTiO₃(BT) 系 184
 - 2.2 Pb(Zr・Ti)O₃(PZT) 系および PZT 3成分系 184
 - 2.3 PbTiO₃(PT) 系 185
 - 2.4 (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃(BNT) 系 186
 - 2.5 リラクサー強誘電体系 188
 - 3 焦電性 189
 - 4 焦電セラミックス 191
 - 4.1 PbTiO₃ 系配向薄膜 191
 - 4.2 PbZrO₃ 系複合焦電セラミックス 192
 - 4.3 電界誘起型焦電材料 193
- 文 献 194

19 非線形光学材料としての酸化物強誘電体増田陽一郎... 195	
1 酸化物結晶の非線形光学現象 195	4 LiNbO_3 および透明 PLLZT セラミック スの SHG 特性 204
1.1 非線形光学定数 197	4.1 LiNbO_3 単結晶の SHG 特性 204
1.2 第2高調波発生と位相整合 197	4.2 透明 PLLZT セラミックの SHG 特性 205
2 YAG レーザとQスイッチ発振 198	4.3 YAG レーザアブレーション法による BNN 薄膜の作製 206
3 LiNbO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ および透明 PLLZT 酸化物強誘電体セラミックス 200	4.4 薄膜導波路による SHG 発生 210
3.1 LiNbO_3 および LiTaO_3 200	文 献 210
3.2 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 単結晶 201	
3.3 PLLZT セラミックス 202	

Abstracts : Perovskite-Related Compounds : Storehouse of Functions..... 213

索 引..... 221

著者紹介 168, 212, 220