

物質探索のための 5d 遷移金属化合物の結晶化学

名古屋大学大学院 工学研究科 岡本佳比古

目次

- 1 はじめに
- 2 物質探索・物性理解のための無機結晶固体の結晶化学
 - 2.1 複数の単純な格子が貫入した結晶構造
 - 2.2 異なる原子の規則配列により導かれる結晶構造① 最密充填構造の場合
 - 2.3 異なる原子の規則配列により導かれる結晶構造② NaCl 構造の場合
 - 2.4 NiAs 構造から派生する結晶構造
 - 2.5 ある構造ブロックによるサイトの置き換え
 - 2.6 異なるブロックが積層した結晶構造
- 3 Ir 酸化物を中心とする 5d 遷移金属化合物の結晶化学
 - 3.1 遷移金属の価数の観点から眺めた 5d 遷移金属化合物の特徴
 - 3.2 ペロフスカイト関連構造をもつ Ir 酸化物
 - 3.3 ルチル関連構造をもつ Ir 酸化物
 - 3.4 α -パイロクロア構造をもつ Ir 酸化物
 - 3.5 スピネル関連構造をもつ Ir 酸化物
 - 3.6 ハニカム関連構造をもつ Ir 酸化物
- 4 おわりに

1 はじめに

新学術領域研究 J-Physics に関与されている若手の皆さんのうち、ほとんど全ての方が、何らかの無機結晶固体を扱っているはずですが、皆さんが研究対象としている物質の結晶構造が、多種多様な結晶構造のうち、どのような位置づけにあるのかを深く考えたことはありますか。物性物理学を志す皆さんは、これまでに数多くの物性実験の論文を読んできたと思います。その際に、様々な測定手法により得られた物性データを俯瞰的に眺めることの重要性を、指導教員からしつこく説明されている／説明されたと思います。同じように、皆さんが扱っている物質の結晶構造が、他の物質の結晶構造と比較してどのような特徴をもつのか、どの結晶構造と親戚なのかということも大切だと思いますが、それを意識したことはあるでしょうか。私は幾何学的フラストレート磁性体、超伝導体、熱電変換材料といった、興味深い電子物性・機能を示す無機結晶固体の新物質探索を専門としています。このような研究スタイルにおいては、異なる結晶構造の間に存在する「横の繋がり」を意識することは、良い成果を得るために最も重要なことの一つと感じています。例えば、ある結晶構造をもち興味深い物性を示す新物質が発見されたときに、同じ結晶構造をもち、別の元素からなる物質を探索しても世界の物性物理学者とのスピード勝負に勝てる可能性は高くありません。想像力を働かせ、何らかの形で関連した別の結晶構造をもつ物質の合成にトライする必要があります。

この講義の目的は、物性物理学を志す皆さんが、結晶構造の間に存在する「横の繋がり」をなるべく意識できるよう、手助けをすることにあります。これができるようになれば、一本の物性実験の論文を読む際に得られる情報量が増加し、さらには未発見、未開拓の物質の「輪郭」が見えるようになるかもしれません。固体の化学を中心とする講義になりますので少し退屈かもしれませんが、物質の科学においてこういう見方もあるということで、心を広くして受講していただければと思います。

本講義では、強いスピン軌道相互作用による興味深い電子物性を示し得る舞台である、5d 遷移金属化合物の結晶化学を中心に議論します。前半 (2 章) では、5d 電子系に留まらず、一般的な結晶化学を論じます。従

って、5d 電子系を扱わない方にも役に立つ内容になっているはず。具体的には、いくつかの典型的な例を挙げて、異なる結晶構造の間に存在する関連性を説明します。本講義を聴講される方が扱っている物質が、なるべく多く講義に現れるように工夫したつもりです。後半(3章)では、前半で得た知識を基に、5d 遷移金属化合物を概観します。

本講義のタイトルには、「物質探索のための」という語句が含まれています。これには、本講義が、結晶化学を網羅するのではなく、あくまで「物質探索(または、物性物理の理解)にとって有用な」部分の議論に留まることを込めています。つまりは言い訳です。不完全な記述が散見されるかと思いますが、これを完璧に記述することは物性物理学を志す皆さんにとっては複雑さを増すことによる副作用になるでしょうし、私の能力を越えます。ご理解いただければと思います。

2 物質探索・物性理解のための無機結晶固体の結晶化学

本章では、物質探索や物性理解のために有用な知識を得ることを目指して、無機結晶固体の結晶化学を概観する。異なる結晶構造が互いにどのような関係にあるのか、ある結晶構造のバリエーションとしてどのような結晶構造が派生するのか、具体的な例を挙げて記述する。体心立方構造や面心立方構造といった基本的な結晶構造から説明をはじめ、複数の格子の貫入、異なる原子による規則配列、空孔の導入、配位多面体のチルト、ある原子に対する構造ブロックによる置き換え、異なる構造ブロックの積層といった、結晶構造の関連性を意識させるような要素を順に取り上げる。本章の内容は、F. S. Galasso による文献[1]と、U. Müller による文献[2]から得た知識をベースにして構成されている。どちらも大変すばらしい教科書であるため、より詳しく学びたくなった方は、これらを是非参照してほしい。

2.1 複数の単純な格子が貫入した結晶構造

単純立方構造、体心立方構造、面心立方構造といった、高校生でも知っているような最も単純な結晶構造から説明をはじめよう。結晶構造とは、ある結晶性の物質、すなわち、原子が周期的に並んだ物質における原子の配列を意味する。並進対称性により生じる周期的配列の単位である単位格子と、単位格子内の原子の並べ方を表す基本構造の組み合わせにより表現される。三次元空間では、対称性の観点からユニークな単位格子は、7種類の晶系に属する14種類のブラベー格子に分類される。これらのイメージが頭に浮かばない方は、物性物理から固体化学まで、様々な教科書に丁寧に記述されているので、そちらを参照していただきたい。

「格子」と「構造」という用語の使い分けに注意してほしい。結晶構造は、上記のように基本構造を周期的に並べたものであるため、原則として「構造」という語を付けて呼ばれるべきである。逆に、全ての格子点を並進対称操作により結び付けられない場合に、「格子」と呼んではならない。例えば、「ダイヤモンド格子」という用語は不適切である。

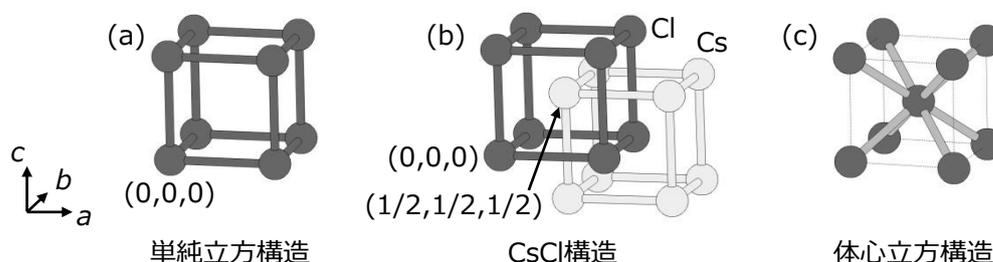


図1: 単純立方構造(a)から派生する結晶構造の例。(b) CsCl 構造, (c)体心立方構造. それぞれ空間群は(a,b) $Pm\bar{3}m$, (c) $Im\bar{3}m$. (b)において Cs と Cl 原子は同じ大きさで表示されている. 本講義では結晶構造間の関係に注目したいため, 以下の図に現れる結晶構造も, 原子の大きさに意味をもたせることなく描かれていることに留意してほしい.

まず、複数の単純立方格子の重ね合わせにより生じる結晶構造を取り上げる。図 1(b)に示したように、単純立方格子の単位格子の中心に異なる原子を置いた結晶構造を、CsCl 構造と呼ぶ。立方晶の $Pm\bar{3}m$ の空間群 (No. 221, O_h^1) をもつ。(以下、空間群を示しながら結晶構造を説明することが多いが、空間群に慣れていなくても本講義の理解にとって問題ない。ある結晶構造のもつ属性の一つ程度に考えていただいてよい。空間群や物質の対称性について学びたい方は、例えば[3]がおすすめである。) CsCl 構造において、Cs サイトと Cl サイトは結晶学的に等価である。Cs サイトと Cl サイトはそれぞれ同一の格子、単純立方格子を組むが、両者の原点は単位格子の $(1/2, 1/2, 1/2)$ だけずれている。Cs 原子は Cl_8 立方体の中心を占有し、逆に Cl 原子は Cs_8 立方体の中心を占有する。CsCl 構造において、もし Cs サイトと Cl サイトを同一の原子が占有すると、体心立方構造となる (図 1(c))。単純立方格子 (P 格子) から体心立方格子 (I 格子) への変化を反映して、空間群は $Im\bar{3}m$ (No. 229, O_h^9) となる。このように、単純立方構造という最も基本的な結晶構造を始点として、そのバリエーションを考えることで CsCl 構造、体心立方構造という異なる結晶構造が導かれた。

同様の考察を、面心立方格子に対して行うとどうなるだろう。そもそも、面心立方格子は 4 組の等価な単純立方格子を組み合わせた格子である。このように 4 組の格子を組み合わせる操作により、空間群は単純立方格子の $Pm\bar{3}m$ から $Fm\bar{3}m$ (No. 225, O_h^5) に変化する。このような面心立方格子を重ねてみよう。図 2(b)に示したように、異なる原子からなる 2 組の面心立方格子を、 x, y, z 軸のうちある方向に単位格子の $1/2$ ずらして重ねることにより得られた結晶構造を NaCl 構造と呼ぶ。面心立方格子からの対称性の低下はなく、空間群は立方晶の $Fm\bar{3}m$ である。もし Na サイトと Cl サイトが等価な原子により占有されている場合は単純立方構造 (図 2(c)) となる。NaCl 構造において、Na 原子は Cl_6 正八面体の中心を占有し、逆に Cl 原子は Na_6 正八面体の中心を占有する。では、他の重ね方はないだろうか。2 組の面心立方格子を単位格子の $(1/4, 1/4, 1/4)$ ずらして重ねた結晶構造が、図 2(d)に示した閃亜鉛鉱構造である。ZnS 構造とも呼ばれる。面心立方格子に存在する 4 回回転軸上に、もう一つの面心立方格子に由来する正四面体が配置されるため、4 回回転対称が消失する。結果として閃亜鉛鉱構造の空間群は $F\bar{4}3m$ (No. 216, T_d^2) であり面心立方格子と比べて対称性が低下している。Zn サイトと S サイトが同一の原子で占有されている場合は、ダイヤモンド構造と呼ばれる (図 2(e))。Zn サイトと S サイトの中点に反転中心が現れる結果、空間群は $Fd\bar{3}m$ (No. 227, O_h^7) に変化する。閃亜鉛鉱構造において、Zn 原子と S 原子はそれぞれ S_4 正四面体、 Zn_4 正四面体に配位される。図 3 に示したように、面心立方格子には 1 種類の正八面体空孔と、正四面体の向きが異なる 2 種類の正四面体空孔が存在する。正八面体空孔が全て占有されると NaCl 構造となる。一方、2 種類の正四面体空孔のうちどちらか一つが占有されると閃亜鉛鉱構造となり、両方の正四面体空孔が占有されると蛍石構造 (CaF_2 構造) となる。

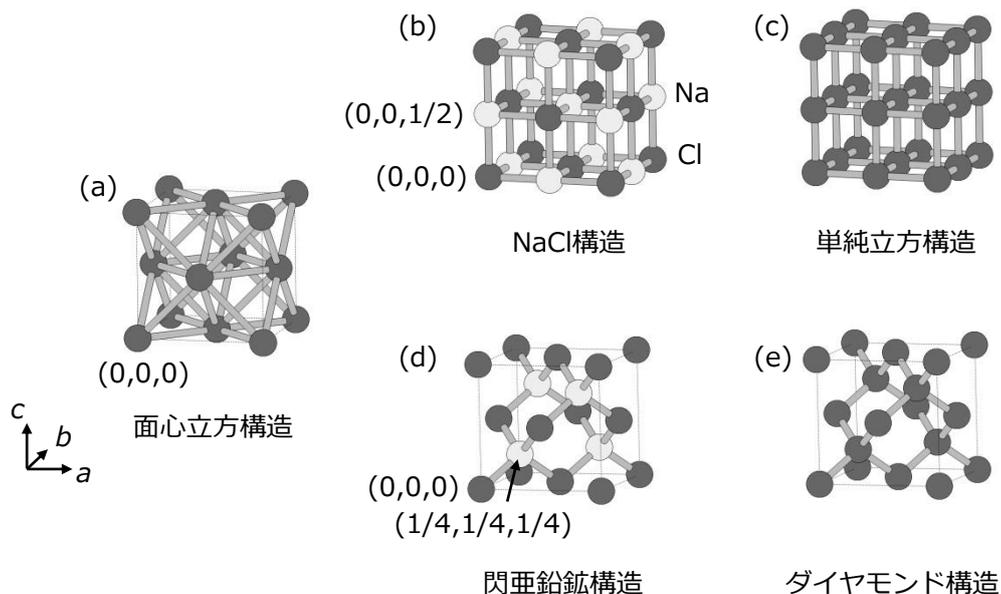


図 2: 面心立方構造(a)から派生する結晶構造の例. (b) NaCl 構造, (c)単純立方構造, (d)閃亜鉛鉱構造, (e)ダイヤモンド構造. それぞれ空間群は(a,b) $Fm\bar{3}m$, (c) $Pm\bar{3}m$, (d) $F\bar{4}3m$, (e) $Fd\bar{3}m$.

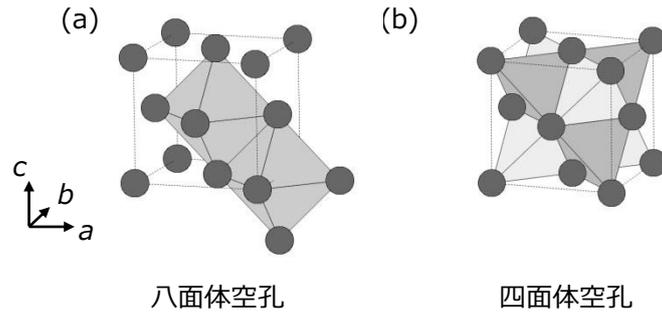


図3: 面心立方格子に存在する(a)正八面体空孔と(b)正四面体空孔. (b)において2種類の正四面体空孔が色分けされている.

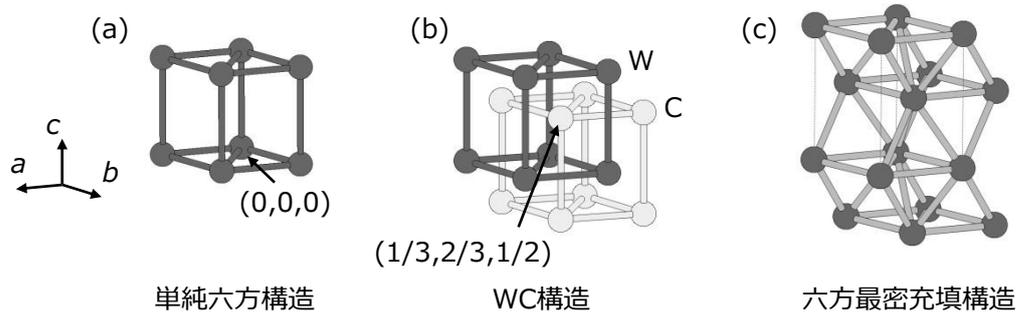


図4: 単純六方構造(a)から派生する結晶構造の例. (b) WC 構造, (c)六方最密充填構造. 空間群は(a) $P6/mmm$, (b) $\bar{P}6m2$, (c) $P6_3/mmc$.

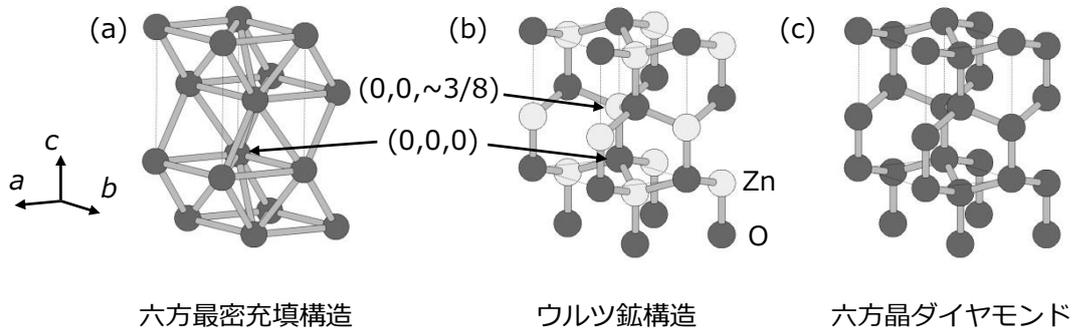


図5: 六方最密充填構造(a)から派生する結晶構造の例. (b)ウルツ鉱構造, (c)六方晶ダイヤモンドの結晶構造. 空間群は(b) $P6_3mc$, (c) $P6_3/mmc$. (c)の結晶構造名は不明.

立方格子における上記の関係を六方格子に適用してみよう。図4(b)に示したように、2組の単純六方格子を単位格子の $(1/3, 2/3, 1/2)$ だけずらして互いに貫入させると、異種原子の場合にはWC構造、同種原子の場合には六方最密充填構造となる。(この場合、 a 軸長と c 軸長の比が指定されていないため、必ずしも球の最密充填とならないことに注意。)WC構造の空間群は $\bar{P}6m2$ (No. 187, D_{3h}^1)、六方最密充填構造の空間群は $P6_3/mmc$ (No. 194, D_{6h}^4)であり、いずれも単純六方格子の $P6/mmm$ (No. 191, D_{6h}^1)から対称性が変化している。六方最密充填構造は、球を最密充填した面をABABスタッキングにより積層した構造である(図8(b))。同様に最密充填した面をABCスタッキングにより積層した構造が面心立方構造であり、最密充填の観点からは立方最密充填構造とも呼ばれる(図8(a))。さらに、図5(b)に示したように2組の異なる六方最密充填構造を単位格子の $(0, 0, \sim 3/8)$ ずらして重ねた構造をウルツ鉱構造と呼ぶ。閃亜鉛鉱構造と同様にZnSが代表例であり、両構造はZnSにおいて多形の関係にある。ZnO構造と呼ばれることもある。ウルツ鉱構造では、六方最密充填構造に存在する反転中心をなくすようにもう一つの六方最密充填構造に由来する四面体が配置される。そのため、空間群は

$P6_3mc$ (No. 186, C_{6v}^4) に変化する。ウルツ鉱構造において Zn サイトと S サイトが同一の原子で占有されることはまれであるが、超高压下においてダイヤモンドはこのような結晶構造をとることが知られており、六方晶ダイヤモンドと呼ばれる (図 5(c))。宇宙から飛来した隕石には実際にこのような結晶構造をとるダイヤモンドが見出されることがある。

それでは、2種類のダイヤモンド構造を互いに貫入させることはできるだろうか。面心立方格子から NaCl 構造を導出したときのように、2種類のダイヤモンド構造を単位格子の $(1/2, 0, 0)$ ずらして貫入させることで、実際の物質に現れうるような無理のない結晶構造を実現できる。図 6(b) に結晶構造を示したが、NaTl 構造と呼ばれる。この場合はダイヤモンド構造からの対称性の低下はない。もし Na サイトと Tl サイトが等価な原子で占有された場合には、図 6(c) のように体心立方構造となる。

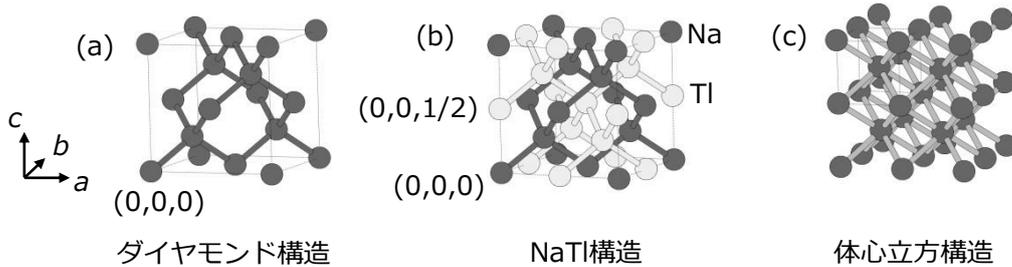


図 6: ダイヤモンド構造(a)から派生する結晶構造の例. (b) NaTl 構造, (c) 体心立方構造. それぞれ空間群は(a,b) $Fd\bar{3}m$, (c) $Im\bar{3}m$.

ダイヤモンド構造は、2組の面心立方格子を互いに貫入させた結晶構造であった。ということは、NaTl 構造は4組の面心立方格子を互いに貫入させた結晶構造といえる。それぞれの面心立方格子の原点は、単位格子の $(0, 0, 0)$, $(1/2, 0, 0)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(3/4, 1/4, 1/4)$ に位置する。これらの4つの副格子がどのように占有されるかにより、図 7 に例を示したような様々な結晶構造が導出される。これまでに取り上げた NaCl 構造、ダイヤモンド構造、閃亜鉛鉱構造や CsCl 構造だけでなく、ハーフ・ホイスラー構造、ホイスラー構造、蛍石構造など、立方晶系に属する多くの結晶構造が面心立方格子の相互貫入により導かれる。

	A	B	C	D	結晶構造名	空間群
	Na	Cl	□	□	NaCl	$Fm\bar{3}m$
	Zn	□	S	□	閃亜鉛鉱 (ZnS)	$F\bar{4}3m$
	C	□	C	□	ダイヤモンド (C)	$Fd\bar{3}m$
	Ca	□	F	F	蛍石 (CaF ₂)	$Fm\bar{3}m$
	As	□	Mg	Ag	MgAgAs (half Heusler)	$F\bar{4}3m$
	Cu	Cu	Al	Mn	MnCu ₂ Al (Heusler)	$Fm\bar{3}m$
	Sn	Mg	Pt	Li	LiMgSnPt	$F\bar{4}3m$
	Ag	Li	Sb	Li	Li ₂ AgSb	$F\bar{4}3m$
	Na	Tl	Na	Tl	NaTl	$Fd\bar{3}m$
	Al	Fe	Fe	Fe	Fe ₃ Al (Li ₃ Bi)	$Fm\bar{3}m$

図 7: 面心立方格子の相互貫入により現れる様々な結晶構造. $(0, 0, 0)$, $(1/2, 0, 0)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(3/4, 1/4, 1/4)$ に原点をもつ面心立方格子を、それぞれ A, B, C, D とした. □ は空孔であることを示す. 文献[2]の p. 161 の表を改変した.

2.2 異なる原子の規則配列により導かれる結晶構造① 最密充填構造の場合

2.1 では単純な結晶構造を重ね合わせることで様々な結晶構造を導出したが、2.2 から 2.4 では逆に、単

純な結晶構造を複数の色で塗り分けることにより様々な結晶構造を導こう。最初の例として、最密充填構造である面心立方構造と六方最密充填構造(図8)を対象とする。これらの結晶構造から球を最密充填した面を取り出し、そこに二種類の原子(スタッキングと紛らわしくて申し訳ないが、A、Bとする。)を規則的に並べる方法を考える。可能性は無限にありそうだが、無理のない結晶構造を実現できそうな並べ方を何通り考えることができるだろうか。

図9に、そのうち4種類の並べ方を示した。このうち(a)と(b)は AB_3 の組成をもつ点で共通だが、対称性が異なる。(a)は6回回転対称をもち、A原子は三角格子、B原子はカゴメ構造を形成する。一方、(b)は長方形の単位格子をもち、A原子は直方格子を、B原子は磁性分野においてダイヤモンド鎖と呼ばれる構造を形成する。A原子をなるべく遠ざけるような相互作用が支配的である場合には(a)の配列が有利と予想されるが、実際には様々な相互作用の兼ね合いにより結晶構造が決まるため、(b)の配列が選択される物質も数多く存在する。(c)の場合には(a)、(b)と異なりABの組成をもち、最密充填面内でA原子、B原子はそれぞれ一次元鎖を形成する。これらの方法で2種類の原子を規則的に並べた最密充填面を、面心立方構造、六方最密充填構造となるように積み上げた結晶構造は、図9に結晶構造の名称を記したように実際の規則合金の結晶構造として実現している。ただし、合金であるため実際に得られる規則度は高くないことが多い。

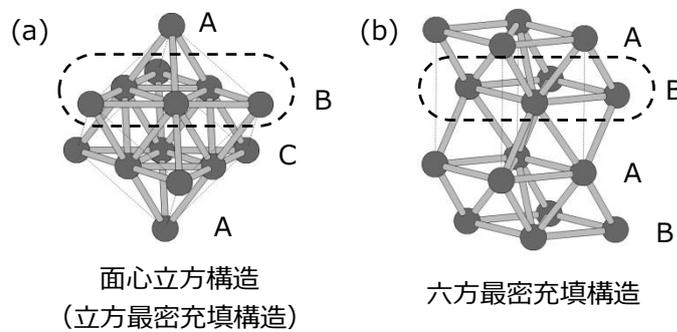


図8: 最密充填構造の例. (a) ABC スタッキングにより形成される面心立方構造と, (b) ABAB スタッキングにより形成される六方最密充填構造. それぞれ1枚の最密充填面が破線で囲まれている.

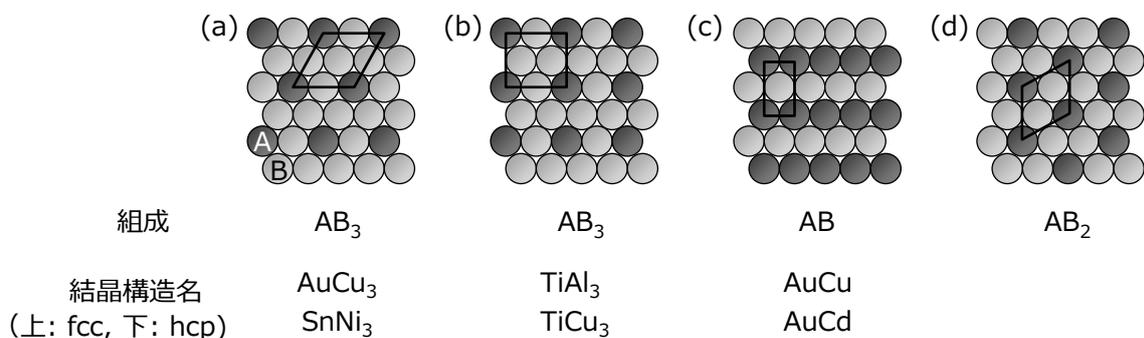


図9: 最密充填面を2種類の原子で塗り分ける方法の例. 単位格子が実線で示されている. それぞれの場合に対して, 1枚の面の化学組成と, 面心立方構造(上), 六方最密充填構造(下)となるように, 各面をあるパターンで積層させた場合の結晶構造名が記されている. 文献[2]の p. 159 の図を改変した.

図9(d)の最密充填面は AB_2 の組成をもち、A原子は三角格子を、B原子はハニカム構造を形成する。2.3、2.4で述べるNaCl構造やNiAs構造から派生する結晶構造において、金属原子だけを取り出したときにしばしば現れる配列である。このように、ある単純な結晶構造を始点として、その格子点を複数の種類の原子により規則的に占有させることで様々な副格子、対称性、局所構造、次元性をもつ結晶構造が導かれる。

ここで、図9(a)の配列の最密充填面をABCスタックし、面心立方構造を形成した場合をもう少し詳しく考察しよう。この場合、A原子をなるべく離すように最密充填面を積層すると、図10(a)に示した $AuCu_3$ 構造と

なる。2種類の原子による規則配列により F 格子から P 格子に変化するものの立方晶の対称性は保たれ、空間群は $Pm\bar{3}m$ (No. 221, O_h^1) である。面心立方格子のうち単位格子の頂点に Au 原子を、面の中心に Cu 原子を置いた結晶構造と見ることもできる。この Cu 原子からなる正八面体の中心に別の原子を置いた結晶構造が、図 10(b)に示した有名なペロフスカイト構造である。ペロフスカイト構造は酸化物をはじめとする様々な化合物に現れる。代表例である $SrTiO_3$ のように、比較的大きな金属原子 (Sr) と小さな金属原子 (Ti) の組み合わせからなるという特徴をもつ。 $SrTiO_3$ の場合には、大きな Sr 原子と O 原子が面心立方格子上で $AuCu_3$ 型に規則配列し、それにより形成される O_6 正八面体の中心を小さい Ti 原子が占有していると理解することができる。同様の手順を、図 9(a)の最密充填面を ABAB スタックした $SnNi_3$ 構造に適用すると、 $BaNiO_3$ や $CsNiCl_3$ に代表されるような六方晶ペロフスカイト構造となる。

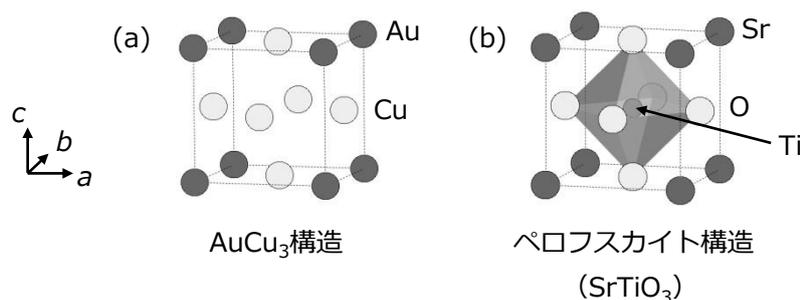


図 10: (a) $AuCu_3$ 構造と (b) ペロフスカイト構造. (b) において TiO_6 正八面体が示されている. それぞれ空間群は $Pm\bar{3}m$. ただし, ペロフスカイト構造では結晶構造の歪みにより対称性が低下していることがある.

2.3 異なる原子の規則配列により導かれる結晶構造② NaCl 構造の場合

NaCl 構造は、イオン性の強い化合物における最も基本的な結晶構造の一つであり、この構造から派生して様々な結晶構造が現れる。例として、Na サイトを 2 種類の金属原子により規則占有することでどのような結晶構造が現れるか考察する。2.1 で述べたように、NaCl 構造において Na サイトは面心立方格子を組む。従って、本節の議論は 2.2 において扱った問題とよく似ている。一方、Cl 原子からなる面心立方構造に存在する八面体空孔 (図 3(a)) を、2 種類の金属原子によりどのように規則占有するかという問題に言い換えることもできる。

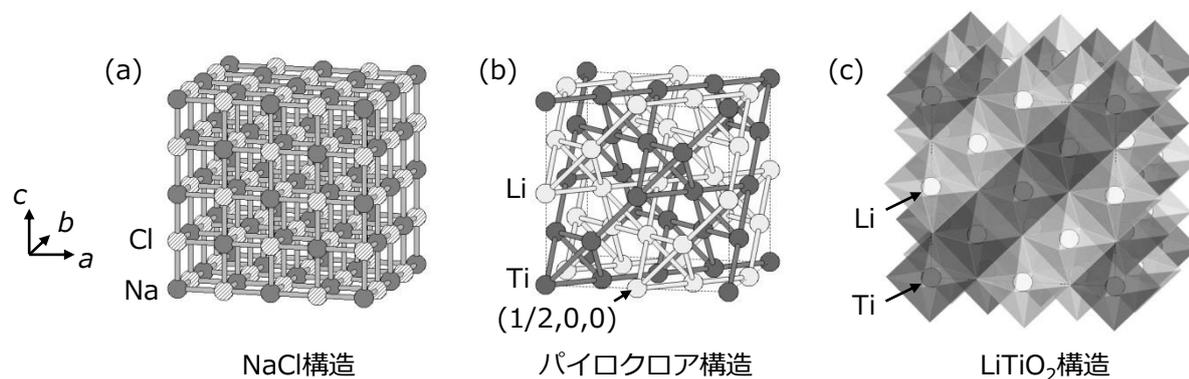


図 11: $LiTiO_2$ 構造 (空間群 $Fd\bar{3}m$). (a) $LiTiO_2$ 構造のベースとなる NaCl 構造. 単位格子の $2 \times 2 \times 2$ の領域を示した. (b) $LiTiO_2$ 構造における Li, Ti 原子の配列. (a) の領域に対応する. Li, Ti 原子はそれぞれパイロクロア構造を形成する. (c) $LiTiO_2$ 構造の多面体表示. LiO_6 , TiO_6 八面体が表示されている. O 原子は各八面体の頂点に存在する.

まず、Na サイトを同数の 2 種類の金属原子で規則的に占有する方法を考えよう。実際の物質において実現する構造の例として、図 11、12 に示した $LiTiO_2$ 構造と $NaCrS_2$ 構造が挙げられる。 $LiTiO_2$ 構造では、金属原子の形成する面心立方格子を (111) 面でスライスして 1 枚の原子面を取り出すと、各面における原子の並べ方は図

9(a)と同じパターンとなる。ただし、2.2 で扱った AuCu_3 構造や SnNi_3 構造と異なり、 Li_3Ti の組成をもつ面と LiTi_3 の組成をもつ面が $[111]$ 方向に沿って交互に並ぶ結果、結晶中の Li と Ti の原子数は等しい。 Li 、 Ti 各原子の形成する副格子に注目すると、それぞれ正四面体が頂点共有して連なったパイロクロア構造を形成する(図 11(b))。パイロクロア構造において、各格子点は反平行な二つの正三角形に挟まれる。これを反映して、 Li 、 Ti 原子はともに $\bar{3}m$ (D_{3d}) の点対称性を有するサイトを占有する。 LiTiO_2 構造では、このような点対称性をもつ格子点が面心立方格子の 4 回回転軸上に存在するため、空間群 $Fm\bar{3}m$ の 4 回回転対称性が失われ、立方晶の対称性は保たれるものの空間群は $Fd\bar{3}m$ (No. 227, O_h^7) に変化する。また、2.1 のような表現をすると、 LiTiO_2 構造から金属原子を取り出した配列(図 11(b))は、2 種類のパイロクロア構造が単位格子の $(1/2, 0, 0)$ ずれて重なった結晶構造と解釈することもできる。

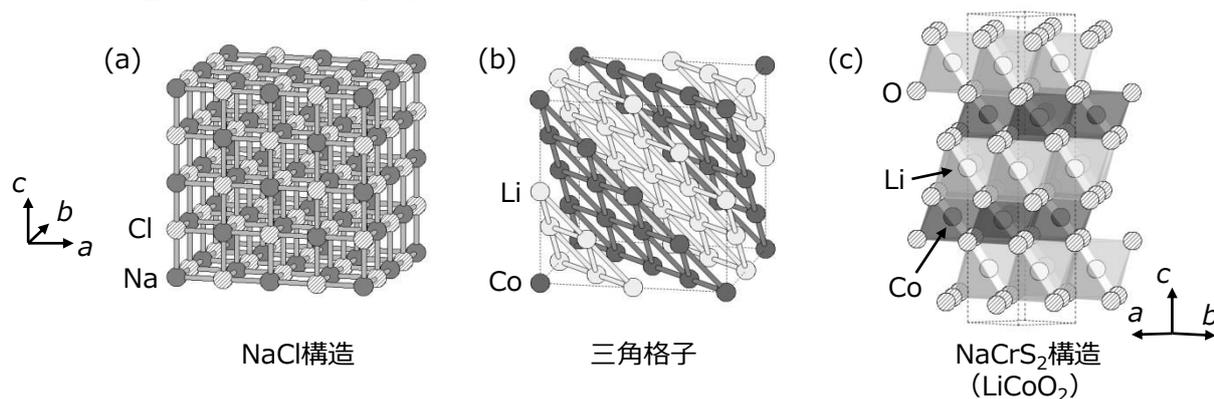


図 12: NaCrS_2 構造. 通常の場合, 空間群は $\bar{R}3m$. (a) NaCrS_2 構造のベースとなる NaCl 構造. 単位格子の $2 \times 2 \times 2$ の領域を示した. (b) NaCrS_2 構造をとる LiCoO_2 における Li , Co 原子の配列の概念図. (a) の領域に対応する. 実際は菱面体晶であり, NaCl 構造の $[111]$ 方向に引き伸ばされている. (c) NaCrS_2 構造をとる LiCoO_2 の結晶構造. LiO_6 , CoO_6 八面体が表示されている. また, 六方格子軸の場合の単位格子が示されている.

もう一つの NaCrS_2 構造(図 12)は、実際の物質において LiTiO_2 と比べて高頻度に現れる結晶構造である。 Li イオン電池の実用カソード材料である LiCoO_2 や幾何学的フラストレート磁性体である LiCrO_2 など様々な遷移金属酸化物、硫化物がこの結晶構造をとる。 NaCrS_2 構造を、 LiCoO_2 を用いて考察する。 LiTiO_2 構造の場合と同様に金属原子が形成する面心立方格子を (111) 面でスライスすると、図 12(b) に示したように Li 原子だけが存在する面と Co 原子だけが存在する面が交互に出現する。結果として、結晶中に存在する Li 、 Co 原子の数は等しい。 LiTiO_2 構造の場合と同様に Li サイトと Co サイトは $\bar{3}m$ (D_{3d}) の点対称性をもつ等価なサイトだが、それぞれ三角格子を組む点で LiTiO_2 構造の場合と異なる。2 種類の三角格子が交互に積層した層状構造と解釈することもできる。三角格子から想像できるように、結晶の対称性は立方晶から低下し、菱面体晶の $\bar{R}3m$ の空間群 (No. 166, D_{3d}^5) をもつ。

NaCrS_2 構造から派生して、さらに複雑な結晶構造を導くことができる。例を図 13 に示した。図 13(b) の Na_5ReO_6 構造は、 NaCrS_2 と同様の Na 層と、図 9(d) の配列をもつ Na_2Re 層を交互に積層させた結晶構造である。よく似た例として、図 13(c) の $\beta\text{-Li}_2\text{SnO}_3$ 構造では Li 層と LiSn_2 層が交互に積層する。 $\beta\text{-Li}_2\text{SnO}_3$ 構造では、図 9(d) から予想されるように Sn 原子がハニカム構造を形成するが、実際には単斜晶の $C2/c$ の空間群 (No. 15, C_{2h}^6) をもち 3 回回転軸が失われている。従って、ハニカム構造は歪んでいる。同じようにハニカム構造を内包する結晶構造として、図 13(d) の Li_2PbO_3 構造が挙げられる。この結晶構造では、図 9(d) の配列をもつ Li_2Pb 層が NaCl 構造の $[111]$ 方向に積層している。空間群は $\beta\text{-Li}_2\text{SnO}_3$ 構造と同じく単斜晶の $C2/c$ である。これらの結晶構造の対称性の低さには、ハニカム構造を含む面を NaCl 構造の $[111]$ 方向にどのように ABC スタックさせるかという問題が絡んでいる。3 回対称を維持したハニカム構造を得たい場合には、次節で論じる NiAs 構造を用いる方が容易である。

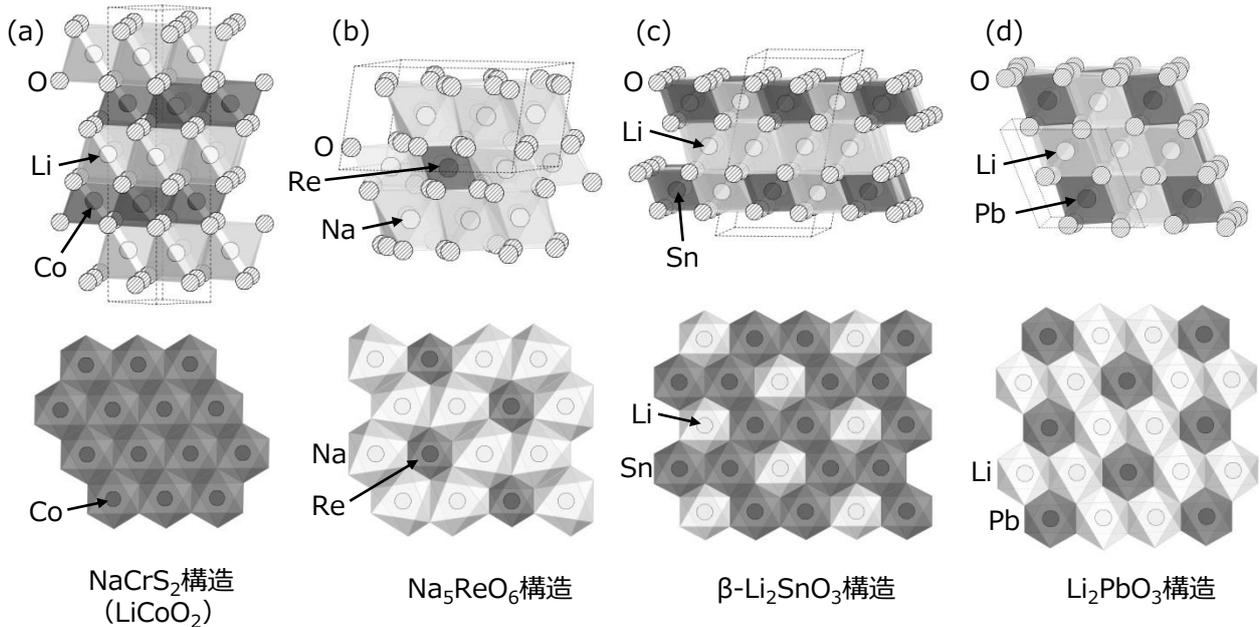


図13: NaCrS_2 構造(a)から派生する様々な結晶構造. (b) Na_5ReO_6 構造, (c) $\beta\text{-Li}_2\text{SnO}_3$ 構造, (d) Li_2PbO_3 構造. 空間群は(b) $C2/m$, (c,d) $C2/c$. それぞれ金属原子の配位八面体が示されている. 上段に c 軸と垂直な方向からみた結晶構造を, 下段に金属原子が図9(d)の配列をとる面を抜き出した結晶構造を示した.

Na サイトを複数の種類の金属原子により規則的に占有させるかわりに、Na サイトを占有する金属原子を規則的に取り除くことによっても様々な結晶構造を導くことができる。 LiTiO_2 構造と NaCrS_2 構造から 1 種類の金属原子をすべて取り除いた結晶構造は、それぞれ $\gamma\text{-MnO}_2$ 構造、 CdCl_2 構造と呼ばれる (図 14(a,b))。同様に、 $\beta\text{-Li}_2\text{SnO}_3$ 構造から Li 原子を取り除き、ハニカム構造の積層パターンを少し変えたと図 14(c)に示した RhBr_3 構造となる。

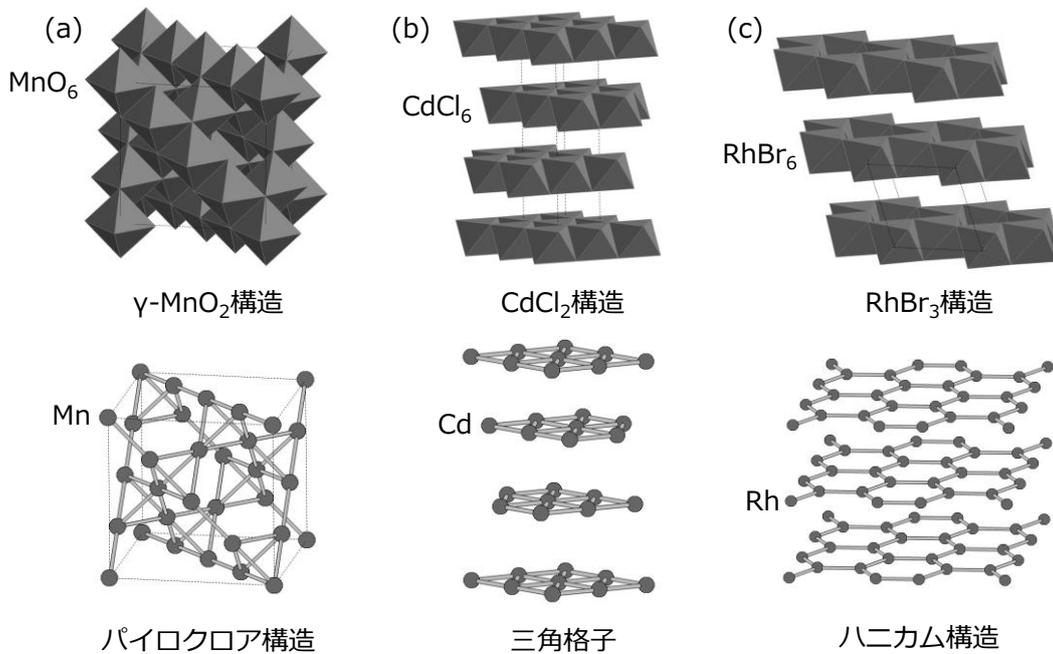


図14: NaCl 構造の Na サイトから規則的に金属原子を取り除くことにより得られる結晶構造の例. (a) $\gamma\text{-MnO}_2$ 構造, (b) CdCl_2 構造, (c) RhBr_3 構造. それぞれ空間群は(a) $Fd\bar{3}m$, (b) $R\bar{3}m$, (c) $C2/m$. 上段に金属原子の配位八面体が、下段に金属原子のネットワーク構造が示されている. (a)から(c)の各結晶構造において、金属原子はパイロクロア構造、三角格子、ハニカム構造を形成する.

2.4 NiAs 構造から派生する結晶構造

NiAs 構造 (図 15(a)) は、As 原子からなる六方最密充填構造の八面体空孔を Ni 原子が占有した結晶構造である。同じく最密充填構造である面心立方構造において八面体空孔が全て占有された NaCl 構造と対をなす。NiAs 構造の特徴は、八面体空孔を占有する Ni 原子を繋いだ構造が六方最密充填構造でない点にある。Na、Cl 両原子がそれぞれ面心立方格子を組む NaCl 構造と異なり、図 15(a)から見て取れるように Ni 原子は単純六方格子を形成する。これを反映し、Ni 原子は As 原子により八面体配位されるが、As 原子は Ni 原子により正三角柱型に配位される。対称性の言葉で説明すると、NiAs 構造は $P6_3/mmc$ の空間群 (No. 194, D_{6h}^4) をもち、Ni サイトは $\bar{3}m$ (D_{3d}) の点対称性をもつ 2a 位置にある一方、As サイトは $\bar{6}m2$ (D_{3h}) の点対称性をもつ 2c 位置に存在する。

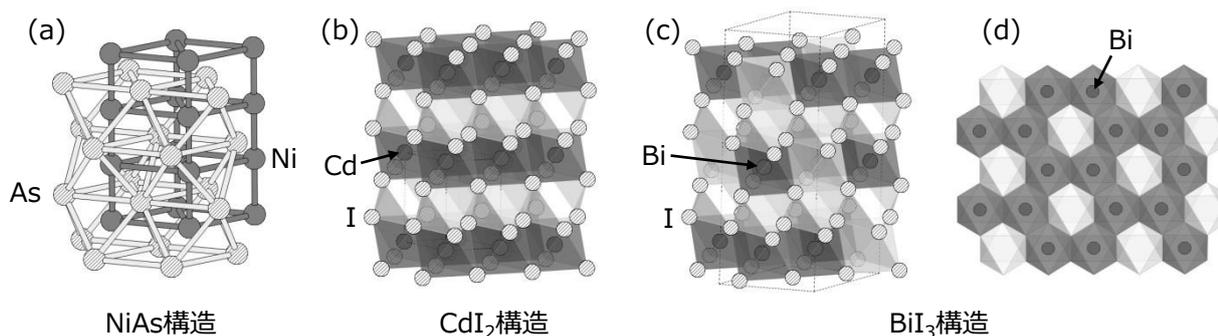


図 15: NiAs 構造(a)の金属原子サイトに規則的に欠損を導入することで現れる結晶構造の例. (b) CdI₂ 構造, (c,d) BiI₃ 構造. 空間群は(a) $P6_3/mmc$, (b) $\bar{3}m1$, (c) $\bar{R}3$. それぞれ NiAs 構造における Ni サイトの配位八面体が表示されている. 白い八面体は金属原子により占有されていないことを表す.

このように、NiAs 構造は NaCl 構造と異なる特徴を有するが、Ni サイトを複数の金属原子で規則的に占有することで、NaCl 構造と同様に様々な結晶構造を導くことができる。例えば、2.3 において NaCl 構造から CdCl₂ 構造を導いたように、*c* 軸方向に沿って全ての八面体空孔が占有された金属層と全く占有されていない金属層を交互に積層すると図 15(b)に示した CdI₂ 構造となる。図 15(b)の CdI₂ 構造と図 14(b)の CdCl₂ 構造は、ファンデルワールス結合により弱く結合したハロゲン原子層間の積層の仕方だけが異なり、従って非常によく似た結晶構造といえる。同様に、2.3 で扱った RhBr₃ 構造の NiAs バージョンが図 15(c)に示した BiI₃ 構造である。Bi 原子によるハニカム構造が形成された層と (図 15(d))、八面体空孔が全く占有されていない層が交互に積層した結晶構造をとる。

NiAs 構造から派生する結晶構造の有する、NaCl 構造の場合と異なる特徴として、Ni サイトが単純六方格子を組むため、ハニカム構造を高い対称性を維持したまま積層させやすい点が挙げられる。このような特徴が現れた結晶構造の例として、コランダム構造をもつ α -Al₂O₃ の結晶構造を図 16(a)に示す。NiAs 構造を構成する一つの Ni 層において 2/3 の Ni サイトが Al 原子によりハニカム構造を形成するように規則的に占有され、そのような層が 3 回回転対称を維持するように *c* 軸方向に積層した構造である。(図 16(d)にイルメナイト構造の場合のハニカム面を上から見た図を示したが、この場合に Fe、Ti サイトを同じ原子が占有するとコランダム構造となる。) コランダム構造は菱面体晶 $R\bar{3}c$ の対称性 (No. 167, D_{3d}^5) をもち、NiAs 構造から対称性の低下はあるものの 3 回対称は維持されている。さらに、コランダム構造における Al サイトを同数の異なる 2 種類の金属原子で規則占有することで、図 16(b,c)に示したイルメナイト構造や LiNbO₃ 構造が現れる。また、イルメナイト構造の一つの金属サイトを欠損させた結晶構造が前述の BiI₃ 構造 (図 15(c)) である。イルメナイト構造、LiNbO₃ 構造、BiI₃ 構造はいずれも菱面体晶であり、3 回対称が保たれる。

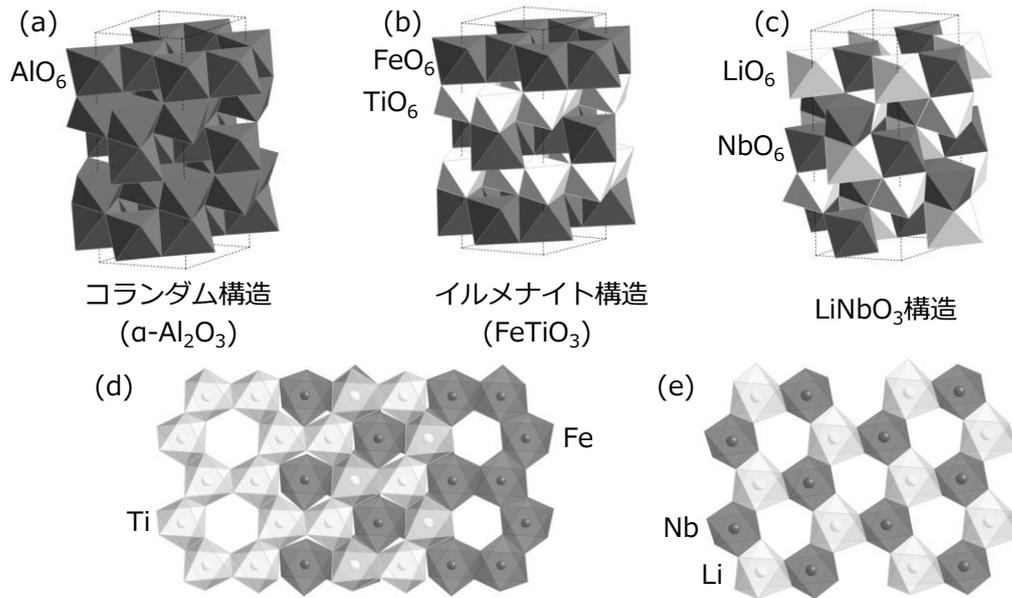


図 16: (a)コランダム構造から派生する結晶構造. (b,d)イルメナイト構造, (c,e)LiNbO₃構造. それぞれ空間群は(a) $R\bar{3}c$, (b) $R\bar{3}$, (c) $R3c$. (d)はイルメナイト構造において隣接する2枚のハニカム層を取り出した図. 紙面手前に白で示した TiO₆ 八面体の層が、紙面奥に灰色で示した FeO₆ 八面体の層が置かれている. (e)は LiNbO₃ 構造において1枚のハニカム層を取り出した図.

このほかに NiAs 構造から派生する結晶構造として、CaCl₂ 構造とルチル構造について議論する。図 17(a)に示した CaCl₂ 構造は、CdI₂ 構造と同様に NiAs 構造の Ni サイトのうち半分を規則的に空孔で置き換えた結晶構造である。ただし、空孔の配列は両結晶構造で異なる。(001)面に沿って結晶構造をスライスしたとき、図 15(b)の CdI₂ 構造では空孔が無い層と全てのサイトが空孔である層が交互に現れるのに対して、CaCl₂ 構造では図 9(c)に示した配列で Ca 原子と空孔が並んだ層が積層している。つまり、CaCl₂ 構造は Ca 原子からなる一次元鎖がストライプ状に並んだ層が c 軸方向に積層した結晶構造といえる。NiAs 構造のもつ 3 回回転対称は失われ、直方晶 $Pnmm$ の空間群 (No. 58, D_{2h}^{12}) をもつ。

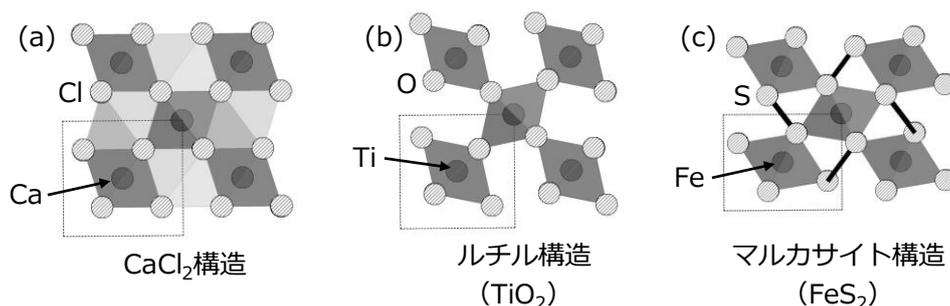


図 17: (a) CaCl₂ 構造と (b)ルチル構造, (c)マルカサイト構造の関係. 空間群はそれぞれ(a,c) $Pnmm$, (b) $P4_2/mnm$. それぞれ金属原子の配位八面体を示した. また, (a)において薄灰色の八面体は空孔サイトであることを示し, (c)における太い黒線は S-S 結合を示す. いずれの結晶構造においても, 八面体は稜を共有して紙面と垂直に連なっている. (a) CaCl₂ 構造において, 結晶構造間の関係をわかり易くするために少し Cl の位置がずらされている. 実際は(a)と(b)の中間的な結晶構造をとる.

この CaCl₂ 構造を一次元鎖と平行な方向から見て、ある層の CaCl₆ 八面体を時計回りに回転し、隣の層の CaCl₆ 八面体を反時計回りに回転することにより正方晶に高対称化した結晶構造をルチル構造と呼ぶ。図 17(b)に示

した。ルチル構造は正方晶 $P4_2/mnm$ の空間群 (No. 136, D_{4h}^{14}) をもち、 MX_2 の組成をもつ酸化物、フッ化物に幅広く現れる重要な結晶構造である。 $CaCl_2$ の高温相もルチル構造をとることが知られており、室温から温度を上げると 490 K でより低対称な $CaCl_2$ 構造からより高対称なルチル構造に構造相転移する[2]。ルチル構造の特徴として、物質によっては X-X 間の距離がかなり短い箇所が存在することがあることが挙げられる。詳細は[4,5]を参照していただきたいが、上記の八面体の回転が関係しているかもしれない。反対に、 $CaCl_2$ 構造からルチル構造を導いた回転方向と逆向きに八面体を回転し、より八面体空孔をつぶすように変形させた結晶構造が、図 17(c)のマルカサイト構造である。マルカサイト構造の対称性は $CaCl_2$ 構造と比べて特に変化することではなく、直方晶 $Pnmm$ の空間群 (No. 58, D_{2h}^{12}) をもち、マルカサイト構造をとる物質の代表例として FeS_2 が挙げられる。 FeS_2 のもう一つの多形であるパイライト構造 (図 18(c)) と同様に、S-S 間の距離がイオン半径の二倍よりもかなり短い S_2 ダイマーをもつ特徴を有する。

このように、NiAs 構造からも NaCl 構造と同様に様々な結晶構造を導くことができたが、本節において特に重要と考えるのは $CaCl_2$ 構造とルチル構造、マルカサイト構造の関係である。あるサイトを複数の種類の原子で規則占有することに加え、結晶構造を適切に歪ませることで一見全く異なる結晶構造を導出できる場合があることを示す。

2.5 ある構造ブロックによるサイトの置き換え

単純な結晶構造において、1 個の原子が占有するサイトを複数の原子で置き換えることで様々な結晶構造が導かれる。まず、NaCl 構造のあるサイトを 2 個の原子で置き換えてみよう。図 18(b)に示したように、Na または Cl サイトに C_2 ダイマーを置くと CaC_2 構造となる。 CaC_2 構造では、全ての C_2 ダイマーの C-C 結合が [001] と平行になるように配置され、結果として結晶構造の対称性が NaCl 構造の立方晶 $Fm\bar{3}m$ から正方晶 $I4/mmm$ (No. 139, D_{4h}^{17}) に低下する。また、 FeS_2 に代表されるパイライト構造 (図 18(c)) も、 CaC_2 構造と同様に Cl サイトを S_2 ダイマーで占有した構造と解釈できる。ただし、パイライト構造と CaC_2 構造でダイマーの向きが異なる。面心立方格子は 4 組の単純立方格子を組み合わせた格子と解釈できるが、パイライト構造では、それら 4 組の単純立方格子ごとに S-S 結合の向きが異なり、立方体の 4 種類の体対角線方向である [111]、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ と平行である。結果として、パイライト構造では立方晶の対称性が保たれる。ただし、上記のように S_2 ダイマーは結晶軸と斜めに配置されるため、NaCl 構造に存在していたグライド面は保たれるものの鏡映面が消失する。そのため、パイライトの空間群は $Pa\bar{3}$ (No. 205, T_h^6) であり NaCl 構造の $Fm\bar{3}m$ から対称性が低下している。 F 格子から P 格子への変化は、一つの面心立方格子を 4 組の単純立方格子に分解したことが関係している。

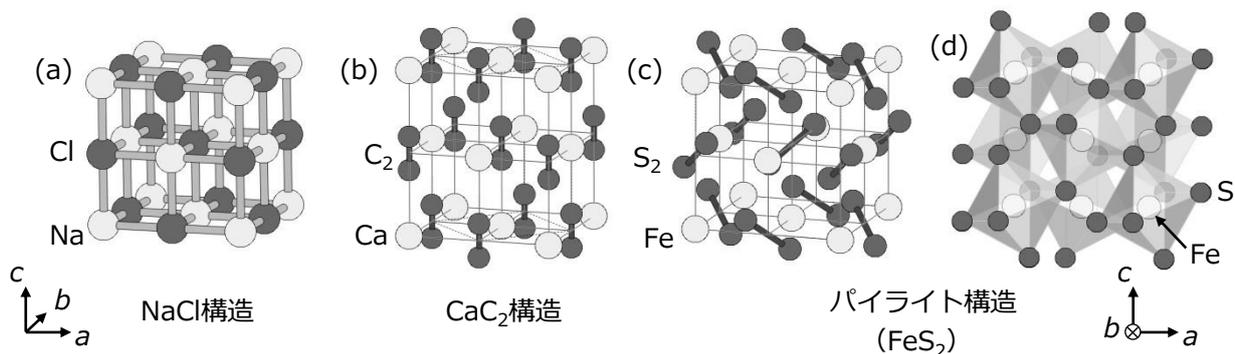


図 18: NaCl 構造(a)の一つのサイトを 2 個の原子により置換することで派生する結晶構造の例。(b) CaC_2 構造, (c,d)パイライト構造を示す。空間群はそれぞれ(b) $I4/mmm$, (c) $Pa\bar{3}$ 。(d)はパイライト構造の多面体表示であり、 FeS_6 八面体が表示されている。(c)で表示された領域に対応する。

続いて CsCl 構造を取り上げ、より大きな構造ブロックによる置き換えを行ってみよう。CsCl 構造 (図 19(a)) の Cs または Cl サイトを B_6 正八面体で占有することで、図 19(b)に示した CaB_6 構造となる。 CaB_6 構造におい

て B_6 正八面体は、その対角線が結晶軸の方向と一致するように配置される。そのため、CsCl 構造において点対称性 $m\bar{3}m$ (O_h) をもつ Cs サイトと B_6 正八面体は適合し、結果として CaB_6 構造は CsCl 構造と同じ立方晶 $Pm\bar{3}m$ の空間群 (No. 221, O_h^1) をもつ。では、Cs サイトに置いた八面体の向きを変えるとどのような結晶構造となるだろうか。CsCl 構造において、Cl サイトを Ti 原子で、Cs サイトを図 19(c) に示した向きの TiO_6 八面体で占有すると、2.4 において議論したルチル構造となる。ただし、 CaB_6 の場合と異なり、 TiO_6 八面体の稜を [001] 方向に隣接する八面体と共有させる必要がある (図 19(d))。ルチル構造では、 TiO_6 八面体の ab 面内に位置する対角線が [110] または $[\bar{1}\bar{1}0]$ と平行になるように互い違いに並べられている。そのため、結晶の対称性は CsCl 構造から低下するものの正方晶であり、 $P4_2/mnm$ の空間群 (No. 136, D_{4h}^{14}) をもつ。

四面体で置き換える場合にはどのような構造が現れるだろうか。CsCl 構造において、Cl サイトに O 原子を、Cs サイトに OCu_4 正四面体を置くことで図 19(e) に示した Cu_2O 構造となる。Cu は 2 個の O 原子の中点を占有する。 Cu_2O 構造では、立方体の体対角線方向と OCu_4 正四面体に存在する 4 本の 3 回回転軸の方向が一致するように正四面体が配置されており、立方晶の対称性が保たれる。しかし、 $m\bar{3}m$ (O_h) の点対称性をもつサイトに $4\bar{3}m$ (T_d) の対称性をもつ OCu_4 正四面体を置くため、4 回回転軸と 4 回回転軸に垂直な鏡映面が失われ、 Cu_2O 構造の空間群は CsCl 構造の $Pm\bar{3}m$ から $Pn\bar{3}m$ (No. 224, O_h^4) に変化する。

Cu_2O 構造は、原子間の結合を考慮したネットワークという観点から興味深い性質をもつ。Cu 原子、O 原子が形成する副格子はそれぞれ面心立方格子、体心立方格子である。従って、 Cu_2O 構造は面心立方格子と体心立方格子が貫入した構造といえる。しかし、実際の物質において電子物性を支配すると予想される Cu 原子と O 原子の結合を考慮すると、図 19(f,g) をよく見るとわかるように互いに直接の化学結合をもたない等価な 2 つのネットワークが貫入した構造と理解できる。その視点からは、Cu 原子は 2 組の互いに貫入したパイロクロア構造を形成し、O 原子は 2 組の互いに貫入したダイヤモンド構造を形成するとみなす方が適切かもしれない。前者は 2.1 で議論した NaTiI 構造に存在する 2 組のダイヤモンド構造、後者は 2.3 で議論した $LiTiO_2$ 構造に存在する 2 組のパイロクロア構造に対応する。

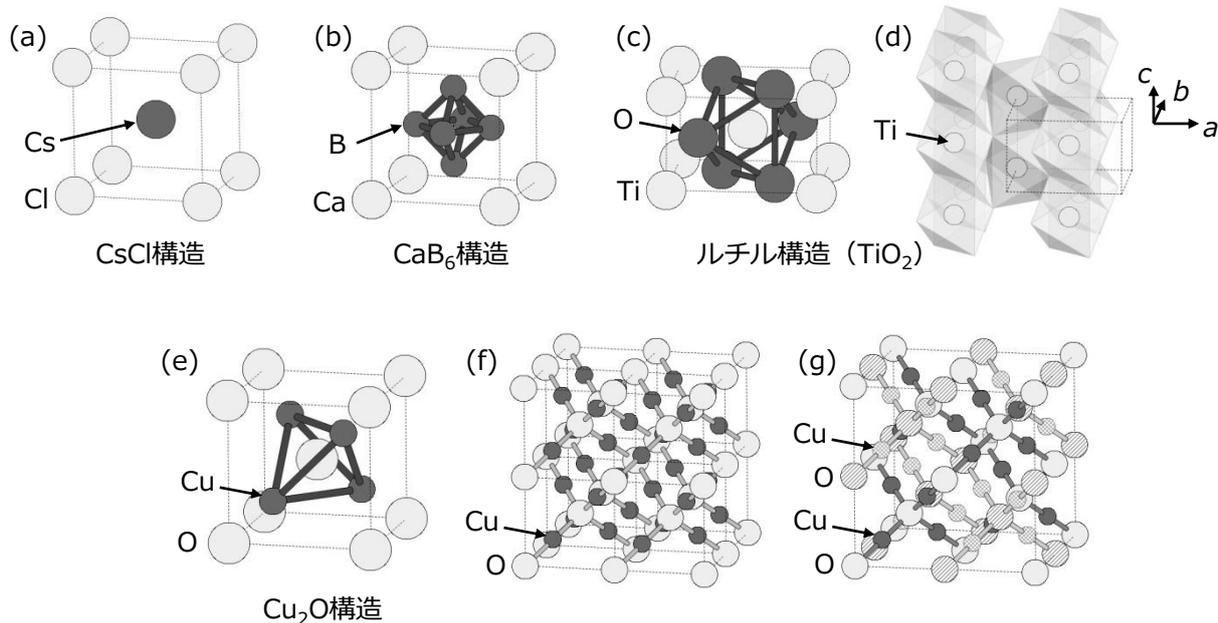


図 19: CsCl 構造(a)の一つのサイトを複数の原子で置換することで導かれる結晶構造の例. (b) CaB_6 構造, (c,d)ルチル構造, (e-g) Cu_2O 構造. 空間群はそれぞれ(b) $Pm\bar{3}m$, (c) $P4_2/mnm$, (e) $Pn\bar{3}m$. (d)はルチル構造の多面体表示であり、 TiO_6 八面体が表示されている. (f,g)では単位格子の $2 \times 2 \times 2$ の領域が表示され、さらに(g)では $LiTiO_2$ 構造, NaTiI 構造との関係を理解しやすくするため Cu, O 各サイトが 2 色に塗り分けられている.

さらに、 Cu_2O 構造から派生する結晶構造を考察する。 Cu_2O 構造に存在する 2 組の等価なネットワークのうち、1 組のネットワークの Cu サイトを全て空孔にし、もう 1 組のネットワークの O サイトを全て空孔にした

結晶構造を、立方晶ラーベス構造または Cu_2Mg 構造と呼ぶ (図 20(b))。立方晶 $Fd\bar{3}m$ の空間群 (No. 227, O_h^7) をもち、Mg 原子からなるダイヤモンド構造と Cu 原子からなるパイロクロア構造が貫入した結晶構造といえる。立方晶ラーベス構造は、スピネル構造、 α -および β -パイロクロア構造や AB_2C_{20} の組成をもつ系として一般に認識されている $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Al}_{18}$ 構造といった、物性物理の観点から注目される様々な結晶構造と密接に関連した重要な結晶構造である。例えば、O 原子からなる面心立方構造に立方晶ラーベス構造を埋め込むと図 20(c) に示したスピネル構造となる。(ただし、O 原子の面心立方構造は少し歪む。) スピネル構造は MgAl_2O_4 構造とも呼ばれ、Mg 原子と Al 原子がそれぞれダイヤモンド構造、パイロクロア構造を形成する。図 20(d) に示したように、Mg 原子は O 原子の面心立方構造に存在する正四面体空孔を、Al 原子は八面体空孔を占有する。また、立方晶と名前がついていることから推測できるかもしれないが、六方晶のラーベス相も存在する。面心立方構造と六方最密充填構造、NaCl 構造と NiAs 構造や、立方晶ペロフスカイト構造と六方晶ペロフスカイト構造と同様の関係にある。

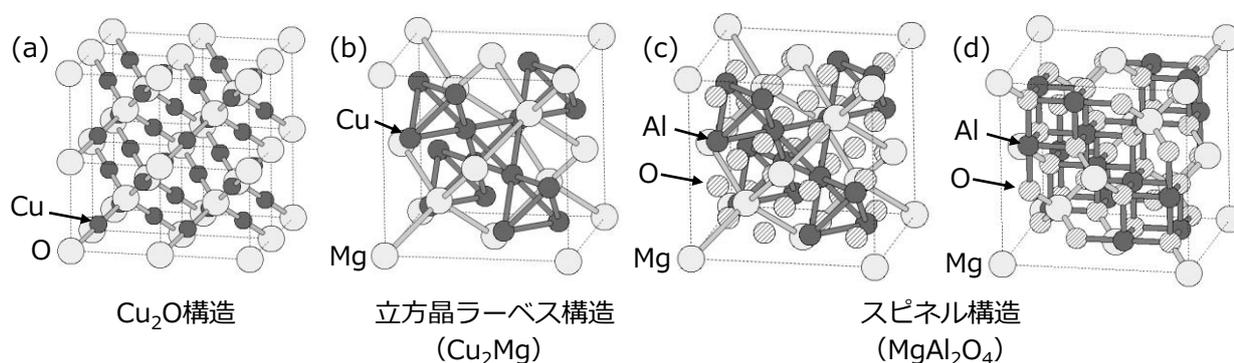


図 20: Cu_2O 構造(a)から派生する結晶構造. (b)立方晶ラーベス構造, (c,d)スピネル構造. (b,c)の空間群は $Fd\bar{3}m$. (a)では Cu_2O 構造の単位格子の $2 \times 2 \times 2$ の領域が表示されている.

本節の最後に、CsCl 構造と充填スクッテルダイト構造の関係を議論する。図 21 に示したように、CsCl 構造の単位格子 8 個を取り出し、そのうち 6 個の Cs サイトを P_4 正方形に置き換えた構造を充填スクッテルダイト構造、または $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ 構造と呼ぶ。 P_4 正方形の向きはサイトによって異なり、(100)、(010)、(001)と平行な正方形がそれぞれ二つずつ存在する。結果として立方晶の対称性が保たれるが、CsCl 構造に存在する 4 回回転軸と平行な正方形が存在するため 4 回対称は失われる。結果として空間群は CsCl 型の $Pm\bar{3}m$ から $Im\bar{3}$ (No. 204, T_h^5) に低下する。 P 格子が I 格子に変化したのは、CsCl 構造の単位格子の $2 \times 2 \times 2$ の領域が新たな単位格子となることと関係している。

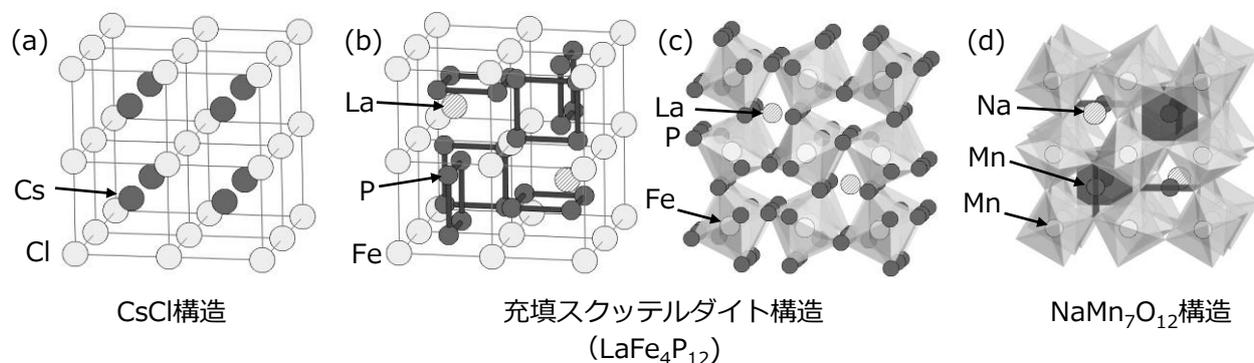


図 21: (a) CsCl 構造と(b,c)充填スクッテルダイト構造, (d) $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ 構造の関係. (b,d)の空間群は $Im\bar{3}$. (a)には CsCl 構造の単位格子の $2 \times 2 \times 2$ の領域が表示されている. (b)を見ると, La 原子が一見 Fe 原子により配位されるように見えるが錯覚である, La 原子の最近接原子は 12 個の P 原子であることを注意. (c,d)充填スクッテルダイト構造および $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ 構造の多面体表示. FeP_6 八面体, MnO_6 八面体, MnO_4 正方形が表示されている. (c)は(b)に対応する領域が表示されている.

充填スクッテルダイト構造のもつ重要な特徴の一つが、La サイトを占有する原子によるラットリングである[6]。充填スクッテルダイト構造において顕著なラットリングが起こることは、 P_4 正方形が占有する空間と同じ大きさの空間を、La 原子 1 個だけで占有していることから直感的に理解できる。要は、1 個の原子が占有するには広すぎ、かつ対称性の高い空間を 1 個の原子で占有している。同様の関係が、ラットリングが現れる典型例である β -パイロクロア構造とラットリングしない α -パイロクロア構造の関係にも見て取れる。両構造を図 22 に示した。 α -パイロクロア構造をとる酸化物 $A_2B_2O_7$ において A_4O 正四面体が占有する空間（正確には隣の空間と A 原子を共有するので A_2O ）を、 β -パイロクロア構造をとる酸化物 AB_2O_6 では 1 個の A 原子が占有する。結果として β -パイロクロア構造では広くかつ対称性の高い空間に 1 個の原子が存在するため、顕著なラットリングが生じる[7]。

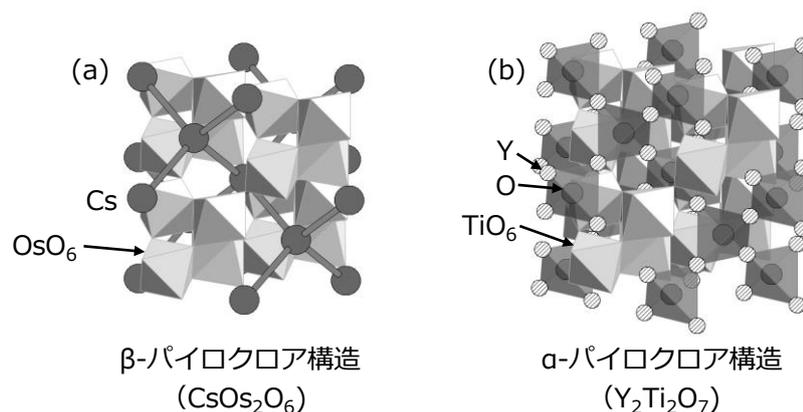


図 22: (a) β -パイロクロア構造と(b) α -パイロクロア構造. 空間群はともに $Fd\bar{3}m$. OsO₆ 八面体, TiO₆ 八面体, Y₄O 正四面体が表示されている.

充填スクッテルダイト構造に対して行った方法と同様の置き換えを、 P_4 正方形の代わりに MnO_4 正方形で行うと、図 21(d)に示した $NaMn_7O_{12}$ 構造となる。A サイト秩序型のペロフスカイト構造の一つである。空間群は充填スクッテルダイト構造と同じく $Im\bar{3}$ (No. 204, T_h^5) である。 $NaMn_7O_{12}$ の場合には 3 個の Mn 原子と 4 個の Mn 原子が異なるサイトを占有しているため、実際の組成は $AA_3B_4O_{12}$ と考える方がわかりやすい。つまり、 $NaMn_7O_{12}$ 構造は、図 21(c)の充填スクッテルダイト構造に 3 個の A' 原子を付け足した構造と解釈できる。一方、ペロフスカイト構造からたどってくると、 $NaMn_7O_{12}$ 構造は、2.2 で議論した立方晶ペロフスカイト ABO_3 (図 10(b)) の A サイトを、1 : 3 の組成比の A、A' 原子で規則的に占有し、さらに BO_6 八面体を傾けた構造と解釈できる。A' 原子は上述の Mn に加えて Cu や Pd など、A 原子と比べて小さく、かつ O と共有結合性の強い結合を形成する原子であることが多く、これが八面体のチルトの原因となっている。逆に、 $NaMn_7O_{12}$ 構造から出発すると、充填スクッテルダイト構造は A サイトの一部が規則的に欠損したペロフスカイト構造と解釈することもできる。

2.6 異なるブロックが積層した結晶構造

本章の最後に、2 種類以上の異なる結晶構造のブロックを、ある規則性に従って積層させることで導かれる結晶構造に触れる。このような積層構造は無機結晶固体に多様性を与える強力な方法であり、かつ直感的にとらえやすい。そのため、これまでに非常に多くの物質開拓がなされ、様々な興味深い電子物性が見出されてきた。例えば銅酸化物高温超伝導体が典型例である。今や、洗練された成膜装置を用いて、様々な構造ブロックを自由自在に積層できる時代になりつつある。本講義において層状の結晶構造をもつ物質の全体像を把握することはもちろんできないが、無機結晶固体を議論するうえで避けて通れない。最も代表的な例の一つと思われる K_2NiF_4 構造だけ説明しておく。

図 23(a)に K_2NiF_4 構造を示した。ペロフスカイト構造に由来する層状の結晶構造であり、層状ペロフスカイト構造とも呼ばれる。歪のない場合の空間群は正方晶の $I4/mmm$ (No. 139, D_{4h}^{17}) である。 K_2NiF_4 構造は、図

23(b)に示したペロフスカイト構造からなる層と、同(c)に示した NaCl 構造からなる層を交互に重ねた結晶構造と解釈できる。ペロフスカイト構造をもつ KNiF_3 と NaCl 構造をもつ KF はともに K 原子と F 原子が正方格子を組んで互いに貫入した面をもつため、この面を境界にして両結晶構造を自然に行き来できる。 KNiF_3 層と KF 層の物質質量比が 1:1 となるように交互に積層させることで、トータルの組成は K_2NiF_4 となる。また、 KNiF_3 層と KF 層の厚さを変えることにより様々な結晶構造のバリエーションが生じる。例えば、ペロフスカイト層を K_2NiF_4 の場合の 2 倍に厚くすることで図 23(d)に示した $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 構造、3 倍に厚くすることで $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 構造となる。このような 2 種類以上の異なる構造ブロックが積層した結晶構造をもつ物質群は、銅酸化物高温超伝導体、鉄系超伝導体、115 系や 218 系の重い電子系、熱電変換材料の Co 酸化物や Cu 化合物の量子スピンカゴメ格子反強磁性体など、物性物理学における様々なテーマに現れる[8]。

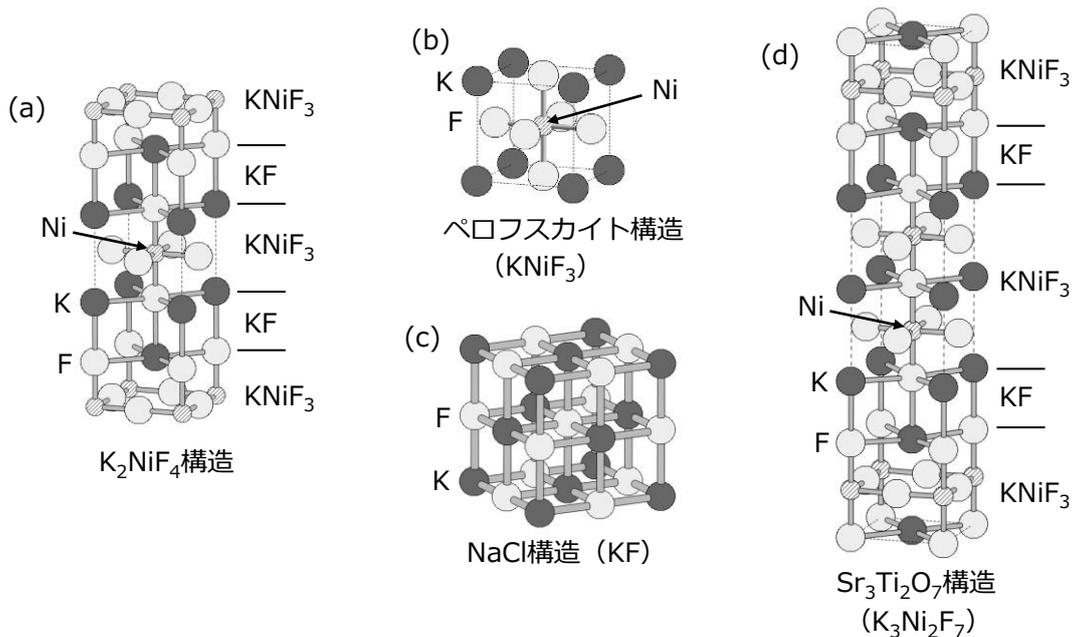


図 23: 層状ペロフスカイト構造である(a) K_2NiF_4 構造と(d) $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 構造. 空間群はともに $I4/mmm$. それぞれ単位格子の領域が表示されている. (b), (c)に, 両結晶構造の構造ブロックであるペロフスカイト構造 (KNiF_3) と NaCl 構造 (KF) をそれぞれ示した.

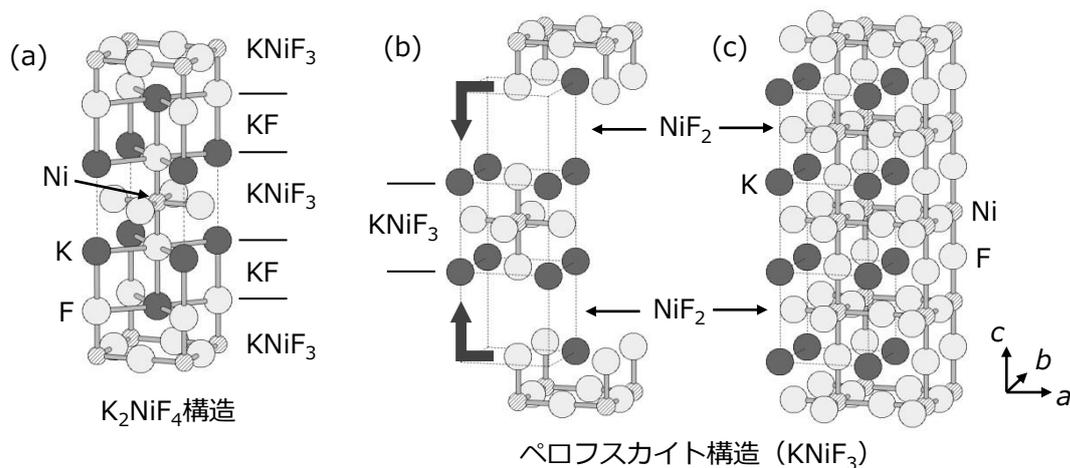


図 24: ペロフスカイト構造(c)をもつ KNiF_3 に対する(b)シア操作により導かれる(a) K_2NiF_4 構造.

K_2NiF_4 構造を、別の方法で理解してみよう。図 24 に示したように、ペロフスカイト構造をもつ KNiF_3 を、ある NiF_2 面を全て空孔にしたうえで、その面において a, b 方向にそれぞれ単位格子の $1/2$ ずつずらして重ね

ることで K_2NiF_4 構造になる。図 15 に示した $NiAs$ 構造から CdI_2 構造を導いた方法と似ているが、規則的に空孔サイトを導入するだけでなく、空孔サイトを導入した面において結晶構造をずらしている点で異なる。ペロフスカイト構造の P 格子から K_2NiF_4 構造の I 格子へ結晶の対称性が変化することには、この $1/2$ ずつずらすという操作が関係している。また、空孔サイトを導入する頻度を変えることで、前段落の場合と同様に $Sr_3Ti_2O_7$ 構造や $Sr_4Ti_3O_{10}$ 構造が導かれる。例えば、 $KNiF_3$ の 3 ユニットセルにつき 1 枚の NiF_2 面を全て空孔にした結晶構造が $Sr_3Ti_2O_7$ 構造である。このように結晶構造のある面に存在するサイトを空孔にしたうえで、その面で結晶構造をずらして繋げるという操作はシア操作と呼ばれ、異なる構造ブロックを交互積層させる方法と同様に様々な層状構造のバリエーションをもたらす。代表例として、図 17(b) のルチル構造にシア操作を行うことで現れる一連のマグネリ相化合物、 W_mO_{3m-2} の組成をもつ W 酸化物や $A_mB_mO_{3m+2}$ の組成をもつ層状ペロフスカイト構造が挙げられる。シア操作については例えば文献[9]に詳述されているので、詳しくはそちらを参照してほしい。

3 Ir 酸化物を中心とする 5d 遷移金属化合物の結晶化学

受講者の皆さんは、2 章を学ぶことで、様々な無機結晶固体の結晶構造の関係を語るための言葉をいくつも得ることができたのではないかと期待する。本章では、この知識を最大限に生かした結晶構造の洞察と、強いスピン軌道相互作用の効果により現れる興味深い電子物性の紹介を交えながら、Ir 酸化物を中心とする 5d 遷移金属化合物を概観する。

3.1 遷移金属の価数の観点から眺めた 5d 遷移金属化合物の特徴

一般に、遷移金属化合物では結晶場の影響が強いため d 電子の軌道角運動量はクエンチしていることが多く、 f 電子系のようにスピン角運動量と軌道角運動量がスピン軌道相互作用により結合した全角運動量 J で電子物性が記述される舞台にはならないことが多い、と様々な教科書に書かれている[10]。実際、遷移金属化合物のうち、これまでに最もよく研究されてきた 3d 遷移金属の場合には正にそうである。しかし、遷移金属元素のうち周期表の右下に位置する重元素の 5d 遷移金属の化合物では、結晶場の大きさに匹敵する 1 eV のオーダーに達するような強いスピン軌道相互作用が働く。この場合、 f 電子系と同様に、電子物性に全角運動量 J の影響が顕著に現れる。その典型例が Ir 酸化物である。さらに、Ir 酸化物は遷移金属酸化物ならではの強い電子間相互作用が働く舞台であるため、強いスピン軌道相互作用と強い電子間相互作用の協奏により現れる電子物性を開拓するうえで最適な舞台のように思える。

それでは、Ir などの重元素の 5d 遷移金属元素を含む化合物が、よく知られる 3d 遷移金属化合物と比較してどのような特徴をもつのか、遷移金属の価数の観点から整理してみよう。価数で色々な物事を考えすぎると重大な見落としが生じる可能性があるが、酸化物のように比較的イオン性が高い物質において、全体像を見渡そうとする際に価数で整理するのはやはり便利である。図 25 に、遷移金属酸化物においてよく現れる価数と、その価数を仮定した場合の d 電子数を示した。図 25(a) を眺めると、何となく 3d、4d、5d 遷移金属の順に高い価数を取りやすくなるように見える。しかし、この表に配位数の情報を加えると、3d 遷移金属と 4d、5d 遷移金属の違いはより鮮明となる。遷移金属酸化物において遷移金属原子が八面体配位 (6 配位) される場合、3d 遷移金属元素の価数は 2+ から 4+ であるのに対し、5d 遷移金属元素の価数はわずかな例外を除き 4+ から 6+ である。4d 遷移金属では 5d 遷移金属と比べて例外の数は増えるが、大まかに言って 5d 遷移金属の場合と同様の傾向を示す。図 25(a) を見ると、V、Cr、Mn では 4+ を越える価数を取りうるが (例えば V_2O_5 、 K_2CrO_4 、 $KMnO_4$ など)、その場合は必ず 5 以下の配位数をもつ。そのため、八面体配位の 3d 遷移金属酸化物の取りうる最高の価数は 4+ である。価数がより高くなるとイオン半径が減少する。おそらく 3d 遷移金属イオンのイオン半径を考慮すると、4+ あたりで八面体配位をとるのはしんどくなるのだろう。一方、4d、5d 遷移金属イオンは 3d 遷移金属イオンと比べて大きなイオン半径をもつため、より高い価数まで八面体配位を維持できる。遷移金属酸化物において、遷移金属元素が八面体配位されることは重要である。ほとんど全ての導電性遷移金属酸化物が、八面体配位された遷移金属イオンをもつ。

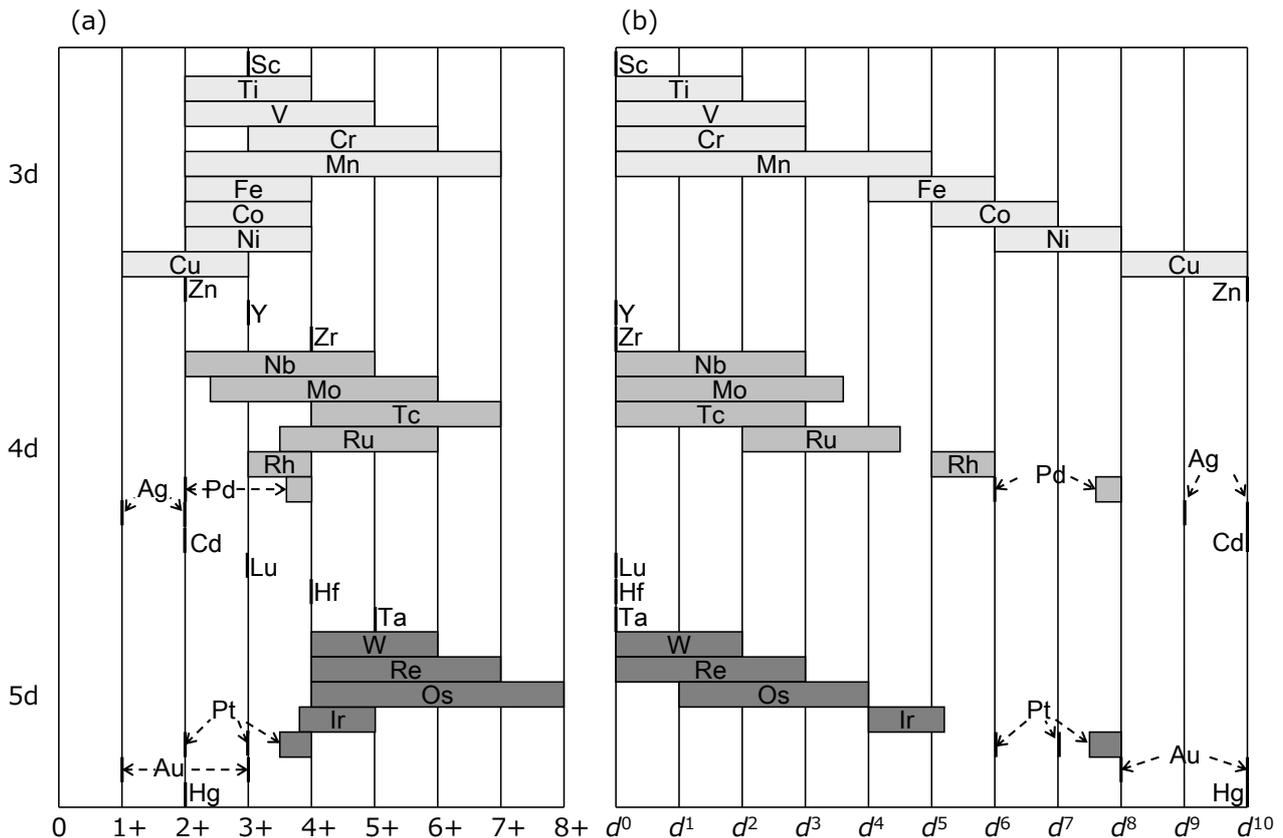


図 25: 遷移金属酸化物においてよく現れる(a)遷移金属元素の価数と, (b)そのときの d 電子数. あくまで目安である.

従って、過去に膨大な研究の蓄積がある $3d$ 遷移金属酸化物と $4d$, $5d$ 遷移金属酸化物は、かなり異なる結晶化学を有する。正確にいうと、 $4+$ の場合だけは共通であり、それ以外は全く異なる。例えば、ルチル構造は $3d$, $4d$, $5d$ の全ての遷移金属酸化物において遍く現れる結晶構造である。しかし、遷移金属元素が $4+$ に満たない価数をとる必要があるスピネル構造 (図 20(c)) や NaCrS_2 構造 (図 12) は、 $4d$, $5d$ 遷移金属酸化物においてはわずかな例外 (LiRh_2O_4 , NaRhO_2 など) を除いて現れない。逆に、 $4+$ を越える価数をとる必要がある KSbO_3 の関連構造は $3d$ 遷移金属酸化物において現れない。 $5d$ 遷移金属酸化物のもつこのような特徴を踏まえ、次節以降で、Ir 酸化物を中心とする $5d$ 遷移金属酸化物に現れる興味深い電子物性を眺めてゆこう。

誤解を与えないようにここに記しておくが、 $5d$ 遷移金属化合物の場合に、 $4+$ よりも低い価数をもたなければ実現し得ない結晶構造をもつ物質の開拓が無理なのかということ、そうではない。一つの方法は、O 以外の配位子を使うことである。裏付けのない経験則によると、配位子を、O から S や Cl に変えると O の場合よりも約 1 小さい価数をとることができるようになる場合がある (Cr_2O_3 と CrCl_2 , IrO_2 と IrCl_3 など)。他にも、薄膜の場合にエピタキシャル歪を使って格子を伸ばすことでより低価数の状態を安定化させる (ZnIr_2O_4 や $\text{Li}_4\text{Ir}_2\text{O}_4$ で実現?) といった方法が挙げられる。

3.2 ペロフスカイト関連構造をもつ Ir 酸化物

3.2.1 層状ペロフスカイト Sr_2IrO_4

2 章の最後に説明した、層状ペロフスカイト構造をもつ Ir 酸化物 Sr_2IrO_4 をまず取り上げよう。 Sr_2IrO_4 は、図 23(a)の K_2NiF_4 構造において八面体をわずかにチルトさせた層状ペロフスカイト構造をもつ。空間群は正方晶の $I4_1/acd$ (No. 142, D_{4h}^{20}) である。1978 年にキュリー温度 230 K の強磁性体であると報告された[11]。その後、銅酸化物高温超伝導体と結晶構造、電子状態が類似していることから 1990 年代後半にいくつかのグループにより研究され、絶縁体的な電気抵抗率を示すこと、磁気秩序相において小さな自発磁化をもつ弱強磁性体であることが報告された[12]。本物質が大きく注目されることになったきっかけは、B. J. Kim らにより、スピ

ン角運動量と t_{2g} 軌道の軌道角運動量が結合した $J_{\text{eff}} = 1/2$ 状態が実現していると明らかにされたことにある[13,14]。Sr₂IrO₄においてIrの価数は4+であり、図26に示したようにIr 5d軌道のうち t_{2g} 軌道に5個の電子が収容された低スピン状態のd電子配置をとる。この t_{2g} 軌道の電子状態は、強いスピン軌道相互作用により軌道角運動量とスピン角運動量が結合することにより $J_{\text{eff}} = 1/2$ と $3/2$ のバンドに分裂しており、Sr₂IrO₄ではより狭い $J_{\text{eff}} = 1/2$ バンドがちょうど半分占有された電子状態が実現している。全ての5d軌道が関与しているわけではないので、全角運動量 J と区別するために J_{eff} という表現が使われることが多い。この狭い $J_{\text{eff}} = 1/2$ バンドを占有する電子に強い電子相関が働くことでモット絶縁体となっていることが提案された[13]。Sr₂IrO₄の基底状態が、本当にモット絶縁体と呼べるような状態にあるかどうかは議論が続いているが、 $J_{\text{eff}} = 1/2$ といえるような電子状態が実現していることは共鳴X線散乱をはじめとする様々な実験により確かめられている[14,15]。磁気基底状態は ab 面内にスピンの寝た反強磁性秩序であり、面内でわずかにスピンの傾くことにより弱強磁性が生じている[16]。現在はSr₂IrO₄にキャリアドーピングした系が精力的に研究されており、最近、電子ドーピングした系において銅酸化物高温超伝導体に見られるようなフェルミアークや擬ギャップに対応するような異常が発見され、注目を集めている[17]。

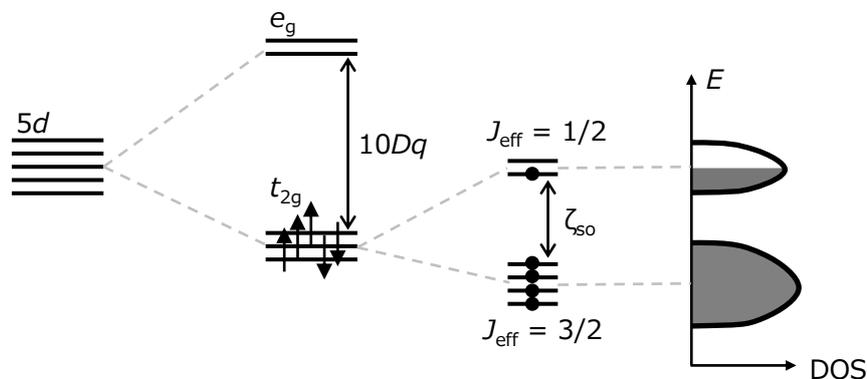


図 26: Sr₂IrO₄におけるIr 5d電子の電子状態の概略図。

異なる層の厚さの層状ペロフスカイト構造をもつIr酸化物の物性をSr₂IrO₄と比較することは興味深い。図23(c)に示したように2倍の厚さのペロフスカイト層をもつSr₃Ir₂O₇は、Sr₂IrO₄と同様に弱強磁性の磁気基底状態をもち、小さな電荷ギャップが開いた絶縁体である[18]。ただし、磁気秩序相においてスピンの ab 面と垂直に向いたコリニアな磁気構造をもつ点でSr₂IrO₄と異なる[19]。さらにペロフスカイト層を厚くしていった極限がペロフスカイト構造である。Ir酸化物では、ペロフスカイト構造をもつCaIrO₃とSrIrO₃が薄膜により得られており、両者ともに半金属的な電気伝導を示すことが報告されている[20]。Sr₂IrO₄と同様に、スピンと軌道の結合により生じる複雑なバンド構造が実現していることが関係している。

3.2.2 ダブルペロフスカイト構造をもつIr酸化物

ダブルペロフスカイト構造とは、図10(b)に示したペロフスカイト構造ABO₃の八面体サイトであるBサイトを二種類の金属原子で秩序占有した結晶構造である。ペロフスカイト構造において八面体サイトは単純立方格子を組む。秩序占有する方法はいくつかあるが、最もよく現れるのは、図27に示したように、同数の金属原子BとB'でNaCl構造を形成する配列である。図2(b,c)の操作を思い出してほしい。化学組成はA₂BB'O₆であり、B、B'原子はそれぞれ面心立方格子を組む。この配列は、B原子からなる面とB'原子からなる面が[111]方向に積層した構造とも理解できるが、これ以外の秩序配列パターンとして、図27(b)に示したようにBまたはB'原子からなる面が[001]方向に積層することもある。ダブルペロフスカイト構造の結晶化学についてより詳細を知りたい方には、VasalaとKarppinenによる網羅的なレビュー記事を薦める[21]。

ダブルペロフスカイト構造の特徴の一つは、八面体サイトの片方(つまり、BまたはB'サイト)をかなり高価数な金属原子で占有させられる点にある。ペロフスカイト構造では、八面体サイトを占有する金属原子は一般に3+(LaNiO₃など)から5+(KTaO₃など)の価数をとる。ダブルペロフスカイト構造では、低価数な金属

元素 B と高価数な金属元素 B'を組み合わせることで、B'サイトの金属原子が 4+から 7+の高価数な状態をとることができる。これは Re や Os といった高い価数を取りやすい 5d 遷移金属元素にとって有利であり、ダブルペロフスカイト構造をとる多くの物質が報告されている。

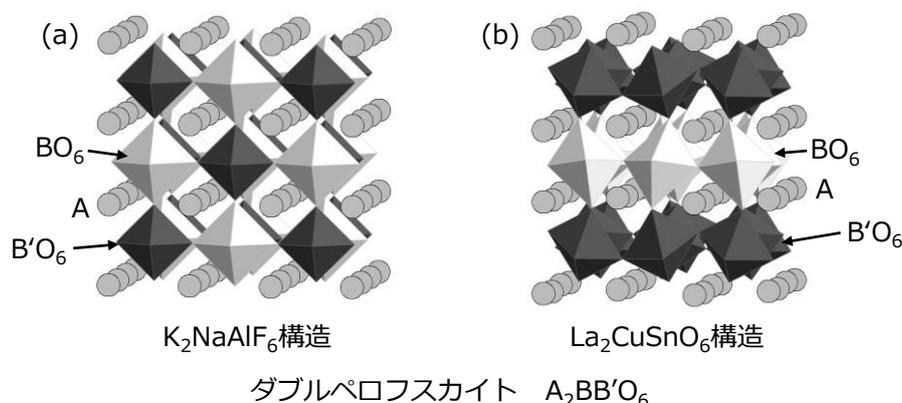


図 27: ダブルペロフスカイト構造をもつ酸化物 $A_2BB'O_6$ の結晶構造. (a) B, B'原子が NaCl 型に秩序配列した K_2NaAlF_6 構造. (b) B, B'原子が[001]方向に積層した層状構造を形成する La_2CuSnO_6 構造. 空間群は(a) $Fm\bar{3}m$, (b) $P2/m$ だが、個々の物質における結晶構造の歪み方に依存する. 白, 黒の八面体はそれぞれ BO_6 , $B'O_6$ 八面体を表す.

以下、NaCl 型の秩序配列をもつダブルペロフスカイト構造をとる Re、Os、Ir 酸化物 $A_2BB'O_6$ ($B' = \text{Re, Os, Ir}$) について述べる。これらの酸化物の特徴として、5d 遷移金属酸化物としては強い磁性が現れやすいことが挙げられる[22]。ペロフスカイト構造から A 原子を全て取り除いた結晶構造をもつ ReO_3 が最も高い電気伝導性を示す酸化物の一つであることと対照的である。図 27(a)から見て取れるように、NaCl 型の秩序配列をもつダブルペロフスカイト構造では、 $B'O_6$ 八面体同士が直接の結合をもたない。そのため、通常のペロフスカイト構造の場合と比べてバンド幅が狭くなりやすく、局在性が電子物性に現れやすいと考えられる。また、室温付近における磁気抵抗効果が注目された Sr_2FeMoO_6 のように、B サイトに強い磁性を示す 3d 遷移金属原子を置くこともできる[23]。結果として、ダブルペロフスカイト構造をもつ 5d 遷移金属酸化物には強い磁性を示す物質が多い。例えば、完全にスピン偏極した半金属やスピン偏極した反強磁性体といった変わったハーフメタルや[24]、面心立方格子の幾何学的配置によるフラストレート磁性の観点で研究対象とされている物質がある[25]。

強いスピン軌道相互作用の観点からは、 $J_{\text{eff}} = 1/2$ に注目した Ir^{4+} 酸化物の研究例があるが、さらに最近では、高い価数をとれることに着目して、 $(t_{2g})^4$ の電子状態において実現する $J = 0$ 非磁性状態や、Os や Re の高価数酸化物で実現が期待される $J_{\text{eff}} = 3/2$ 状態が電子物性に支配的である物質の研究が進んでおり[26]、今後の展開が期待される。

3.2.3 ポストペロフスカイト $CaIrO_3$

地球の下部マントルの主成分はペロフスカイト構造をもつ $MgSiO_3$ であり、ペロフスカイト相と呼ばれる。しかし、その最下層では $MgSiO_3$ がペロフスカイト構造とは別の結晶構造をとっており、ポストペロフスカイトと呼ばれる。(すなわち、圧力誘起の構造転移が起こっている。) 地球深部におけるポストペロフスカイト相の発見とその構造決定は地球化学における極めて重要な発見と思うが[27]、興味深いのは、 $CaIrO_3$ という Ir 酸化物がポストペロフスカイトと同じ結晶構造をもつことが既に知られていたことである[28]。そのためポストペロフスカイトの結晶構造は $CaIrO_3$ 構造と呼ばれることもある。脱線になるが、こういう「自然が既に答えを用意してくれている」ことは物性物理の分野においてもよくある。この場合では、Ir のイオン半径がかなり大きいということが鍵かもしれない。さて、本項の主題はこの $CaIrO_3$ である。前項において述べたように、薄膜ではペロフスカイト構造が得られる場合があるが、バルク体を高压合成するとこのこちらの結晶構造をとる。図 28(a, b) に $CaIrO_3$ の結晶構造を示す。a 軸方向に稜を共有した IrO_6 八面体からなる一次元鎖が形成され、その鎖が八面体の頂点を共有して c 軸方向に連なった層を形成している。このような層が b 軸方向に積層した

層状構造と理解できる。図 17(b)に示したルチル構造と類似した結晶構造といえるかもしれない。

CaIrO_3 構造は、 NaCl 構造に対して規則的に双晶操作を繰り返すことで導出される結晶構造であり、このような操作により得られる結晶構造はマイクロツイン構造と呼ばれる[9]。双晶(ツイン)とは、複数の単結晶が、ある特定の方位関係(通常は鏡映対称)を保つように接合した結晶である。接合面を双晶面、接合する操作を双晶操作と呼ぶ。図 28(c)に、 NaCl 構造の(113)双晶を示す。破線で示した(113)面に存在する双晶面を隔てて、左右のドメインが鏡映対称を保つように接合していることがわかる。このような双晶面を、結晶構造のスケールで規則的に導入した結晶構造がマイクロツイン構造である。2章では取り上げなかったが、異なる結晶構造を関連付ける操作の一つである。 CaIrO_3 構造は、 Ir と O 原子から構成された NaCl 構造に対して規則的に(113)双晶面を導入し、それにより生じた O_6 三角プリズムの中心に Ca 原子を配置したマイクロツイン構造と理解できる。図 28(a)と(c)において実線で示された三角形は(113)双晶操作により生じた三角プリズムの上面であり、 O_6 八面体よりも広い空間を Ir よりも大きな Ca 原子が占有する。 Ca 原子はプリズムを構成する 6 個の O 原子だけでなく、わずかに外側に位置する 3 個の O 原子からも配位されるため、実質的には 9 配位されているといえる。

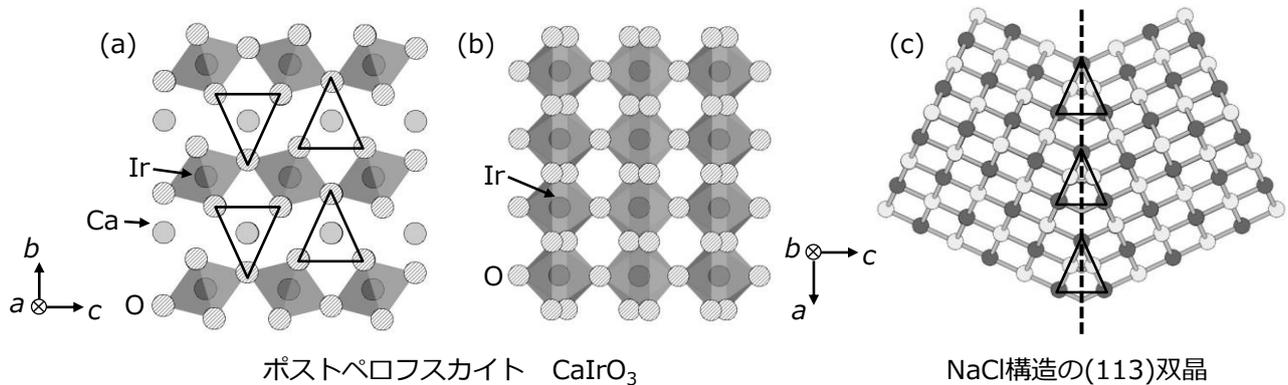


図 28: (a, b)ポストペロフスカイト CaIrO_3 の結晶構造. 空間群は $Cmcm$. (a), (b)はそれぞれ a , b 軸と平行な方向から見た結晶構造である. 両図において IrO_6 八面体が示されている. (c) $[110]$ 方向から見た NaCl 構造の(113)双晶. (113)双晶面が破線で示されている. (a)と(c)において共通する三角プリズムが実線の三角形で示されている.

CaIrO_3 の電子物性は大串らにより精力的に研究されており、全温度領域で半導体的な電気抵抗率を示すこと、115 K において弱強磁性を伴う反強磁性秩序することが報告された[29]。磁気秩序相において、磁気モーメントは図 28 の c 軸方向からわずかに傾いた方向を向いていることが明らかになっており、弱強磁性の起源は傾角反強磁性である[30]。しかし、絶縁体的な物性を示す原因については議論が続いている。例えば、 $J_{\text{eff}} = 1/2$ のスレーター転移として理解できるという指摘や[31]、むしろ $J_{\text{eff}} = 1/2$ でない電子状態をベースとするモット絶縁体であるという指摘が存在する[32]。図 26 に示した結晶構造を眺めると、1 次元的な性質と 2 次元的な性質を併せもつと予想され、興味深い結晶構造といえる。周期表において Ir の隣に位置する Pt の酸化物 CaPtO_3 は CaIrO_3 構造をとることが報告されているが[33]、他の物質ではなかなか現れない。本構造をもつ新物質において何か面白い電子物性が現れないか期待している。

3.3 ルチル関連構造をもつ Ir 酸化物

3.3.1 ルチル IrO_2

図 29(a)および図 17(b)に示したルチル構造は、 $5d$ 遷移金属の価数が $4+$ である、 HfO_2 以外の全ての $5d$ 遷移金属酸化物がとる結晶構造であり、 $5d$ 遷移金属酸化物にとって重要な結晶構造といえる。 IrO_2 、 OsO_2 、 PtO_2 の場合には正方晶 $P4_2/mnm$ の空間群をもつ理想的なルチル構造をとる。一方、周期表のより左側に位置する WO_2 と ReO_2 の場合には測定された全温度領域で遷移金属原子が二量体化し、より低対称な単斜晶 $P2/c$ の空間群をもつ[4,5]。 TaO_2 については信頼できるデータが不足しておりよくわからない。ルチル構造をもつ MO_2 は、 $5d$ 遷移金属元素にとって最も基本的な酸化物であるため古くから電子物性に関する研究がなされており、 WO_2 、

ReO_2 、 OsO_2 、 IrO_2 は全て金属的な電子物性を示すことが報告されている。(PtO₂と TaO₂の電子物性は不明。) 磁化率はパウリ常磁性的な温度依存性を示し、通常の金属に現れる振る舞いといえる。

しかし、 Sr_2IrO_4 や Na_2IrO_3 などのIr酸化物において強いスピン軌道相互作用に起因する電子物性が注目されるようになって以降、 IrO_2 におけるスピン軌道相互作用の効果に焦点を当てた研究が複数行われている。例えば、藤原らにより IrO_2 がスピントロニクス材料としての応用が十分に期待できるほどの巨大な逆スピンホール効果を示すことが明らかにされた[34]。Irのもつ強いスピン軌道相互作用が巨大な逆スピンホール効果の実現にとって重要な役割を果たしていると考えるのが自然である。実際、大串らによる IrO_2 単結晶を用いた共鳴X線散乱実験により、 IrO_2 における Ir^{4+} イオンの電子状態が $J_{\text{eff}}=1/2$ でよく説明されることが示された[35]。

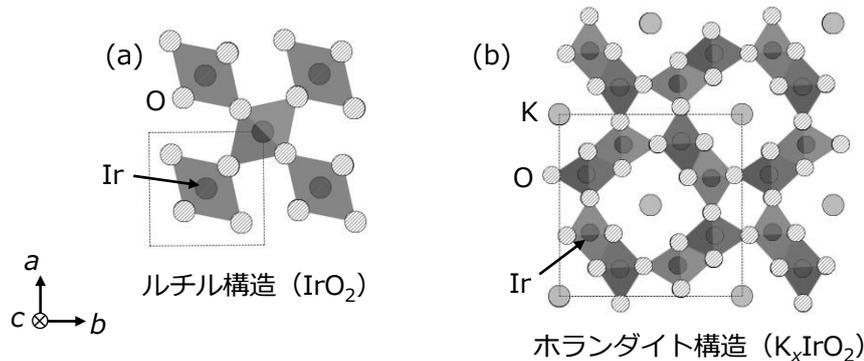


図 29: (a)ルチル構造と(b)ホランダイト構造. それぞれの結晶構造において、最も対称性の高い場合の空間群は(a) $P4_2/mmm$, (b) $I4/m$. 両結晶構造において、 IrO_6 八面体が示されている。

3.3.2 ホランダイト A_xIrO_2

図 29(b)に示したホランダイト構造(組成式 A_xMO_2 または $\text{A}_x\text{M}_8\text{O}_{16}$)は、図 29(a)および図 17(b)に示したルチル構造の関連構造である。ルチル構造をもつ MO_2 の MO_6 八面体からなる一次元鎖の代わりに、稜共有した 2 個の八面体からなる一次元鎖を置き、さらに一次元鎖に囲まれるように存在するトンネルにアルカリ金属やアルカリ土類金属などの大きな A イオンを置いた構造といえる。結晶構造を眺めると電子物性に強い一次元性が現れそうに感じられるが、実際には ab 面内にも十分に大きな軌道の重なりが存在し、三次元的な電子物性を示す。最も高対称な場合に正方晶の $I4/m$ (No. 87, C_{4h}^5) の空間群をもつが、A 原子の大きさに応じてしばしば歪み、より低対称な空間群をもつことがよくある。また、2.4 において六方最密充填構造からルチル構造を導出したように、AABB スタックした最密充填構造から本構造を導くこともできる。ホランダイト構造は様々な形状のトンネル構造のベースとなる結晶構造だが、2 章で扱うことはできなかった。ホランダイト構造とその関連構造についてより深く知りたい方には、Feng によるレビュー記事をお薦めする[36]。

ホランダイト構造をもつ酸化物の特徴として、ルチル MO_2 に A 原子を少し加えた組成をもつ点が挙げられる。組成式を A_xMO_2 と書くと x は最大で $1/4$ であり、大体の場合に $1/8$ から $1/4$ の間の値をとる。A 原子が加えられた分、M 原子の価数は $4+$ より小さくなる。ホランダイト構造は、 $4d$ 、 $5d$ 遷移金属酸化物によく現れるルチル構造と関連するためか、 $4+$ 以下の価数を取りにくい $4d$ 、 $5d$ 遷移金属の場合にもしばしば実現する。例えば A_xIrO_2 や A_xRuO_2 が挙げられ、特に前者は、ほぼ唯一バルク試料において $4+$ を下回る価数をもつ Ir 酸化物と思う。

ホランダイト構造をもつ Ir 酸化物 A_xIrO_2 については、Bestaoui らにより 1995 年に $\text{K}_{0.25}\text{IrO}_2$ が合成され、ホランダイト構造をもつことが報告された[37]。その後、電子物性に関する報告はなかったが、近年 Ir 酸化物の電子物性が注目されたことに対応し、明らかにされつつある。それによると、 A_xIrO_2 ($A = \text{K}, \text{Rb}$) はパウリ常磁性を示す通常の金属だが、 10 から $20 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol-Ir}^{-1}$ の比較的大きな電子比熱係数を示し、そこそこ強い電子相関が効いていると予想される[38,39]。ホランダイト構造をもつ酸化物では、ソフト化学的手法により A の組成を変化させられることが多い。一次元的なトンネルに A 原子が存在することが重要な役割を果たしている。[39]で試みられているように、 A_xIrO_2 から A 原子を取り去ることにより Ir の価数を $4+$ に近づけることができれば電子相関の効果がより顕著になると期待される。

3.4 α -パイロクロア構造をもつ Ir 酸化物

α -パイロクロア構造をもつ酸化物は $A_2B_2O_7$ の組成をもち、 $4d$ 、 $5d$ 遷移金属を含む酸化物において幅広く現れる結晶構造である。単に「パイロクロア構造」と呼ばれることが多いが、図 14(a)下に示した原子の並び方を意味する「パイロクロア構造」という語と区別するため、本講義では「 α -パイロクロア構造」と呼ぶことにする。(実際には、図 14(a)下の原子の並び方を「パイロクロア格子」と呼ぶことが多い。) α -パイロクロア構造をもつ酸化物については、Subramanian や Gardner による素晴らしいレビューがあるので、是非そちらも参照していただきたい[40]。

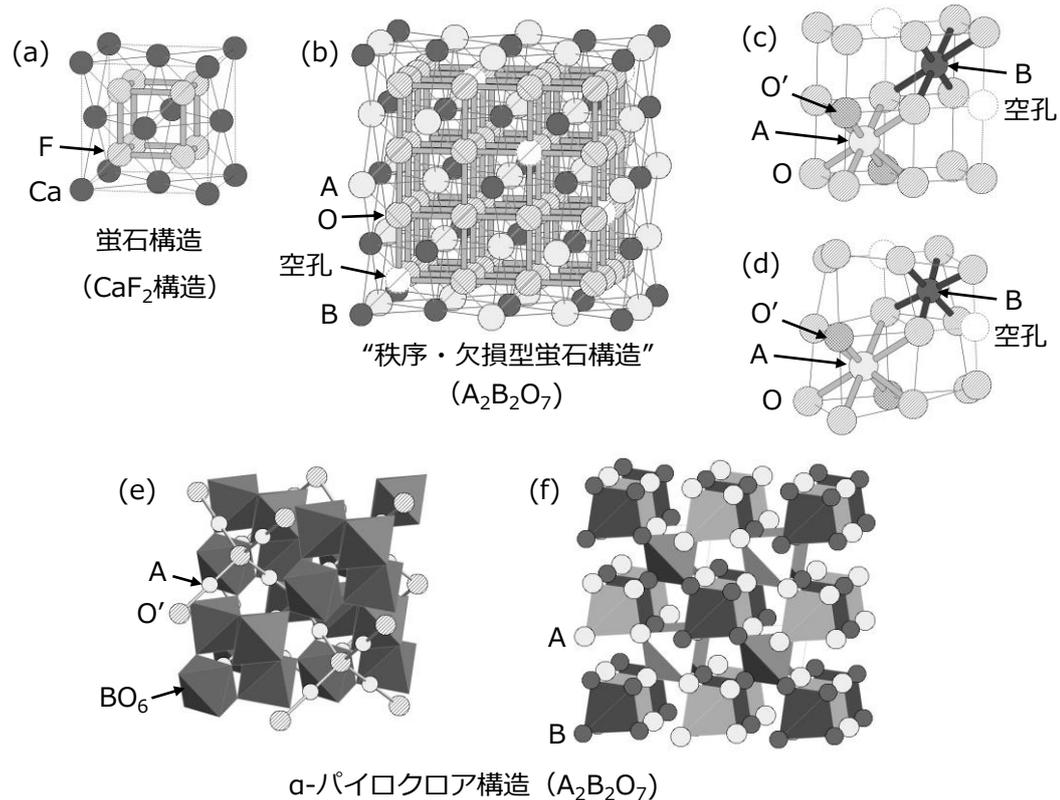


図 30: α -パイロクロア構造 (空間群 $Fd\bar{3}m$). (a) α -パイロクロア構造のベースとなる蛍石構造. (b) O 原子を動かしていない、「秩序・欠損型の蛍石構造」としての α -パイロクロア構造をもつ酸化物 $A_2B_2O_7$ の結晶構造. α -パイロクロア構造の単位格子に対応する領域が示されている. (c,d) α -パイロクロア構造の局所構造. (c)において O 原子は(b)と同様に蛍石構造と同じサイトを占有する. (d)は実際の α -パイロクロア構造における局所構造である. (e) α -パイロクロア構造. A 原子と O 原子を表す球と、O'以外の O 原子に配位された BO₆ 八面体が示されている. (f) α -パイロクロア構造に存在する、A, B 原子からなる二重のパイロクロア格子. A₄ 正四面体が薄い灰色で、B₄ 正四面体が濃い灰色で示されている.

結晶構造を図 30 に示した。 α -パイロクロア構造は、図 3(b)または図 7 に示した蛍石構造 (CaF₂ 構造) から導かれる結晶構造である。蛍石構造において Ca 原子が組む面心立方格子を、図 11(b)に示した LiTiO₂ 構造と同様の方法で同数の A 原子と B 原子により秩序占有させる (図 30(b))。次に、Ca 原子が組む面心立方格子の正四面体空孔を占有し、単純立方格子を組む F 原子のうち 1/8 を規則的に欠損させる (図 30(b,c))。具体的には、正四面体空孔のうち 1/8 が A₄ 四面体に、1/8 が B₄ 四面体に、3/4 が A₂B₂ 四面体に配位されるが、このうち B₄ 四面体に配位される F サイトを空孔にする。(結果として、 α -パイロクロア酸化物では、A₄ 四面体に配位される O 原子と A₂B₂ 四面体に配位される O 原子は結晶学的に異なるサイトを占有することになり、前者が O'原子と呼ばれることが多い。) 最後に、欠損を導入したことに伴い図 30(d)のように A₂B₂ 四面体に配位される F 原子を少し動かすと、図 30(e)に示した α -パイロクロア構造となる。このように、 α -パイロクロア構造は秩序・

欠損型の蛍石構造として理解できる。図 11 において NaCl 構造から LiTiO_2 構造が導かれたときと同様に、蛍石構造から α -パイロクロア構造に結晶構造を変化させることで空間群は立方晶の $Fm\bar{3}m$ から $Fd\bar{3}m$ (No. 227, O_h^7) に低下する。従って、 α -パイロクロア構造は、 LiTiO_2 構造の蛍石構造バージョンといえる。同様の関係が、図 20(c,d)のスピンル構造と図 22(a)の β -パイロクロア構造の間にも存在する。

LiTiO_2 構造との対比から予想されるように、 α -パイロクロア酸化物 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ において、A 原子と B 原子はそれぞれパイロクロア構造を組む (図 30(f))。A サイトは O 原子により 8 配位され (図 30(d)より、正確には 2+6 配位)、2+から 3+の価数をもつ大きな金属原子が占有することが多い。一方、B サイトは前段落で説明した O 原子の規則的な欠損により 6 配位されており、主に A 原子よりも小さく 4+から 5+の価数をもつ金属原子により占有される。このような性質の異なる二重のパイロクロア構造が、 α -パイロクロア酸化物に多様な電子物性をもたらす源となっている。5d 遷移金属元素が B サイトを占有する α -パイロクロア酸化物に限っても、超伝導体 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ [41]、all-in-all-out 磁気秩序を伴う金属絶縁体転移する $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ や[42]、以下に述べる様々な Ir 酸化物に代表されるように興味深い電子物性を示す物質が数多く存在する。

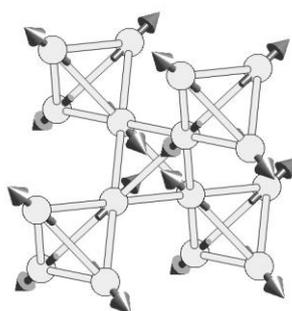


図 31: $\text{R}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁気秩序相に現れる all-in-all-out 磁気構造。

α -パイロクロア構造をもつ Ir 酸化物のうち、希土類元素 R を含む $\text{R}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ を取り上げる。A サイトに希土類元素が入ることは、 α -パイロクロア構造のもつ重要な特徴の一つである。希土類元素はよく似た化学的性質をもつもののそれぞれ微妙にイオン半径が異なるため、元素を変えることで B サイトのパイロクロア構造にほとんど連続的といつてよい化学圧力を加えることができる。しかも、 α -パイロクロア構造の BO_6 八面体は隣の八面体と頂点を共有して結合しており、かつ折れ曲がった B-O-B 結合が形成されているため、わずかな化学圧力に対して電子物性が敏感に変化する。 $\text{R}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のうち、R が周期表において Nd より右側の元素である場合には基底状態は絶縁体である[43]。Nd から Eu では温度による金属絶縁体転移を示し、その転移温度は周期表の右側に行くにつれて上昇する[44]。基底状態の磁性は、R の種類によらず $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ において実現している磁気構造と同様の all-in-all-out 型の磁気秩序 (図 31) であることが明らかになっている[45,46]。金属絶縁体転移温度が最も低い $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ では、強磁場を印加することで金属絶縁体転移を測定最低温度まで抑制することに成功している[47,48]。これは、磁場により反強磁性秩序の量子臨界点に到達できることを意味する。また、 $\text{R}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ はトポロジカル物性の観点からも注目されており、例えば $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ はワイル半金属状態が実現していると予想された最初の物質の一つである[49]。一方、周期表で Nd の左隣りに存在する Pr を含んだ $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は全温度範囲で金属的な物性を示すが、低温でスピンのカイラリティ秩序に起因する異常ホール効果や、放物線型のフェルミノードと呼べるようなゼロギャップ状態が発見され注目されている[50]。

3.5 スピネル関連構造をもつ Ir 酸化物

3.5.1 スピネル ZnIr_2O_4 と $\text{Li}_x\text{Ir}_2\text{O}_4$

スピネル構造 (図 20(c,d)) は遷移金属酸化物において極めてよく現れる結晶構造だが、八面体サイトが 5d 遷移金属元素だけで占有されることはほとんどない。 AB_2O_4 の化学組成をもつため、八面体サイトを占有する B 原子の価数が必ず 4+より小さくなるのが関係している。現在、 ZnIr_2O_4 と $\text{Li}_x\text{Ir}_2\text{O}_4$ の 2 物質がパルスレーザ

一堆积法により薄膜試料として合成され、スピネル構造をもつことが報告されている[51,52]。両物質ともにバルク試料は得られていない。また、 $\text{Li}_x\text{Ir}_2\text{O}_4$ の場合には、Ir 原子が八面体サイトを占有しパイロクロア格子を組むことは確かめられているが、Li 原子が四面体サイトを占有する証拠は提示されていない。図 11(c)に示した LiTiO_2 構造の Li サイトを部分的に占有している可能性もある。

ZnIr_2O_4 薄膜試料は、輸送測定と光電子分光測定により p 型のワイドギャップ半導体であることが報告された[51]。 ZnIr_2O_4 の化学組成から Ir 原子は 3+ の価数をとると予想され、そのとき t_{2g} 軌道がちょうど埋まることと辻褃が合う。一方、 $\text{Li}_x\text{Ir}_2\text{O}_4$ 薄膜試料の電子物性は報告されていない。 $\text{Li}_x\text{Ir}_2\text{O}_4$ 薄膜試料を I_2 アセトニトリル溶液により酸化することで完全に Li^+ イオンを引き抜いた Ir_2O_4 が得られ、図 14(a)に示した $\gamma\text{-MnO}_2$ 構造をもつことが明らかにされている[52]。輸送測定と光電子分光測定により、 Ir_2O_4 はナローギャップ半導体であることが示された。同じ化学組成をもつ Ir 酸化物であるルチル IrO_2 が金属的な電子物性を示すことと対照的である。 $\gamma\text{-MnO}_2$ 構造の場合に何らかの理由によりルチルの場合よりも強い電子相関が働き、モット絶縁体となっているのではないかと指摘されている。現状では、 Ir_2O_4 は薄膜試料しか得られておらず、磁気的性質や軌道状態を調べる実験の結果は報告されていない。今後何らかの方法によりバルク試料を合成することが、物性解明にとって重要である。

3.5.2 ハイパーカゴメ $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$

前項において、スピネル酸化物の B サイトの価数は 4+ より小さいため、 $5d$ 遷移金属が B サイトを占有することは極めて稀であるということ述べた。しかし、3.2.2 で触れたダブルペロフスカイト酸化物のように、B サイトに価数の異なる 2 種類の金属原子を置くことで $5d$ 遷移金属原子により部分的に占有されることがある。

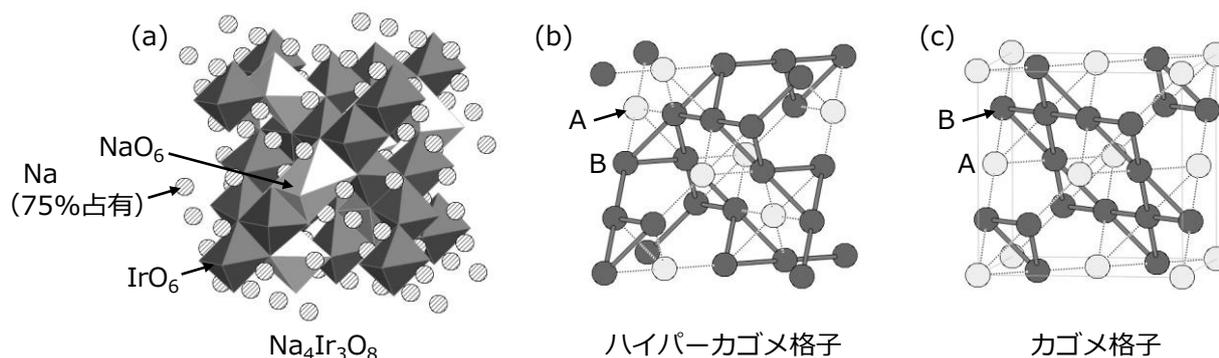


図 32: (a) $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の結晶構造 (空間群 $P4_132$ の場合)。 IrO_6 八面体および Na(1) サイトを占有する NaO_6 八面体が示されている。 残りの Na 原子は球で示した Na(2) , Na(3) サイトのうち 75% をランダムに占有する。 (b,c) パイロクロア構造を 3 : 1 の組成比の 2 種類の金属原子 A と B で秩序占有することにより実現する構造。 (b) B 原子がハイパーカゴメ格子を形成する場合。 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ において現れる秩序配列である。 (b) では (a) に対応する領域が表示されている。 (c) B 原子がカゴメ格子を形成する場合。

図 32(a)に示したハイパーカゴメ $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ は、そのような例の一つである。スピネル構造において、パイロクロア構造を形成する B サイトを 3 個の Ir 原子と 1 個の Na 原子により規則的に占有することを考える。この場合、実際の物質において実現しうる配列として図 32(b)のハイパーカゴメ格子型と(c)のカゴメ格子型の 2 通りの方法が挙げられる。 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ では、このうち(b)が選択されている。(b)の場合には、立方晶の対称性が保たれるもののパイロクロア構造を形成していた B サイトに存在する反転中心は失われ、空間群は立方晶の $Fd\bar{3}m$ から $P4_132$ (またはその対掌体である $P4_332$) に対称性が低下する ($P4_132$, $P4_332$ はそれぞれ No. 213 と No. 212 であり、それぞれ O^7 , O^6)。最近接の Ir 原子を繋ぐと、正三角形が頂点共有した、カゴメ格子の三次元版といえる構造を形成するためハイパーカゴメ格子と呼ばれる。このようなハイパーカゴメ格子型の秩序占有は、 $\text{Li}_2\text{MM}'_3\text{O}_8$ の組成をもつ秩序スピネル酸化物における M, M' 原子の秩序配列や[53]、Cr スピネル酸化物 HgCr_2O_4 において磁場中で現れる 1/2 磁化プラトー状態の結晶構造 (磁場に平行なスピンと反平行なスピンをもつ Cr^{3+} イオンが 3 : 1 の比で存在する) など[54]、パイロクロア構造を 3 : 1 の割合で秩序占有する場合において幅広く

現れる配列である。一方、(c)のカゴメ格子型は、例えばフッ化物のカゴメ格子磁性体 $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{ZrF}_{12}$ の Cu と Zr 原子の秩序配列や[55]、有名な量子スピнкаゴメ格子反強磁性体であるハーバートスミスサイト $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ の Cu と Zn 原子の秩序配列に現れる[56]。 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ において、残りの Na 原子がどのサイトを占有しているのかを特定するのは難しいが、スピネル構造の正四面体サイトではなく、図 11(c)に示した LiTiO_2 構造の Li サイトのうち 75%をランダムに占有している可能性が高い。

$\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ は McDaniel により不純物相を含む準安定相として合成の報告がなされていたが[57]、その後単相試料の合成がなされ物性測定が行われた[58]。それによると、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ 多結晶試料は半導体的な電気抵抗率の温度依存性を示す。また、Ir 原子は 4+ の価数をとるため $(t_{2g})^5$ の d 電子配置をもつ。この $5d$ 電子は Ir 原子に局在し、スピン 1/2 を与える。磁化率の温度依存性から、この局在スピンの間には強い反強磁性相互作用が働いていると予想される。それに対して、 $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ は低温まで磁気秩序を示さず、ハイパーカゴメ格子に起因する幾何学的フラストレーションの効果が強く働いているように見える。ただし最近、NMR 測定により 7 K においてスピン凍結が起こっていることが報告されている[59]。Na サイトにおいて避けられない、ランダム占有によるディスオーダーの影響が考えられる。

$\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の興味深い点として、Na サイトに不定比性があり、Na サイトの組成を制御することにより電気伝導性を大きく変化させられる点が挙げられる。実際、Na サイトに欠損を導入することでホールドープした $\text{Na}_{4-x}\text{Ir}_3\text{O}_8$ は金属的な電気伝導を示すことが報告されている[60]。

3.6 ハニカム関連構造をもつ Ir 酸化物

3.6.1 ハニカム構造をもつ Na_2IrO_3 と Li_2IrO_3

最後に、ハニカム構造に関連する結晶構造をもつ Ir 酸化物について述べる。ハニカム構造は六角形を二次元面に敷き詰めた構造であり、本講義では 2.3 および 2.4 で取り上げた。Ir 酸化物では、 Na_2IrO_3 と Li_2IrO_3 が Ir 原子からなるハニカム構造をもつことが知られている。両物質ともに 2.3 で扱った NaCl 構造から派生する結晶構造をもち、図 13(c)に示した $\beta\text{-Li}_2\text{SnO}_3$ 構造のように Na/Li 原子からなる層と、Na/Li 原子と Ir 原子が 1 : 2 の組成比で存在し、Ir 原子がハニカム構造を形成する層が交互に積層した結晶構造をとる。ハニカム構造の積層の仕方がわずかに異なる複数の結晶構造が提案されており、空間群は確定していない。いずれにせよ、2.3 において説明したように、NaCl 構造から派生する場合にはハニカム構造を形成する六角形が正六角形から歪む。また、 Li_2IrO_3 については近年いくつかの多形が報告されており、それらの結晶構造と電子物性については次項で触れる。それらの多形と区別するために、ハニカム構造をもつ多形は $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ と呼ばれることもある。

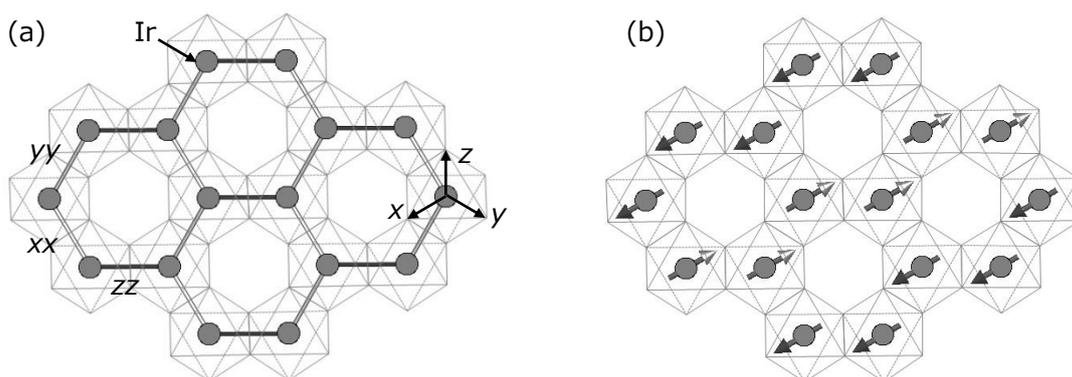


図 33: (a) Na_2IrO_3 における量子コンパス型の磁気相互作用。 (b) Na_2IrO_3 の磁気秩序相に現れるジグザグ型の磁気構造[60]。

Na_2IrO_3 と Li_2IrO_3 は、現在最も集中的に研究されている Ir 酸化物の一つである。きっかけは、 Na_2IrO_3 において量子スピンホール相が現れるという理論提案が下出らによりなされたこと[61]、また、 Na_2IrO_3 がキタエフ模型を実現するモデル物質であることが Jackeli と Khaliullin により見出され、キタエフスピン液体の実現が予測されたことにある[62]。実際、 Na_2IrO_3 と Li_2IrO_3 は 3.2.1 で説明した Sr_2IrO_4 と同じ $(t_{2g})^5$ の電子状態をもち、

$J_{\text{eff}} = 1/2$ 状態に由来するスピン $1/2$ が局在した系である。理論提案をうけて集中的に実験研究がなされ、両物質は 15 K 程度で磁気秩序し[63]、 Na_2IrO_3 については図 33(b)に示したジグザグ型の磁気構造をとることが明らかになっている[64,65]。特に Na_2IrO_3 では大きな Na 原子からの化学圧力の影響により IrO_6 八面体が正八面体から大きく歪んでいる。そのため、キタエフ模型において想定されている量子コンパス型の磁気相互作用だけでなく、通常のハイゼンベルグ型の反強磁性相互作用が強く働いており、ジグザグ型の磁気秩序にはその影響があると思われる。一方、 Li_2IrO_3 は格子に非整合な磁気構造をとることが共鳴 X 線散乱と中性子回折実験により示された[66]。 IrO_6 八面体の歪みは Li_2IrO_3 の方が Na_2IrO_3 よりも小さく、より正八面体に近いため、量子コンパス型の相互作用の影響がより強く磁氣的性質に現れているはずである。歪みのない正八面体やハニカム構造をもつ、より理想的なキタエフ模型のモデル物質の探索や、 Na_2IrO_3 において量子コンパス型の磁気相互作用が存在することの直接的な証拠の観測を目指す研究が行われている[67]。

3.6.2 三次元的なハニカム構造をもつ Li_2IrO_3

最近、2種類の Li_2IrO_3 の多形が発見され、その物性が興味をもたれている。前項で説明したハニカム構造をもつ $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ と区別するために $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ [68]、 $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ [69] と呼ばれる。 Li_2IrO_3 の β 相と γ 相は、 α 相と同様に NaCl 構造の Na サイトを Li 原子と Ir 原子で秩序占有した結晶構造をもつが、 Li と Ir の配列の仕方が異なっている。このように NaCl 構造をベースとして様々な多形が現れることには、 Ir 原子の大きさが遷移金属としてはかなり大きいことが関係していると思われる。図 34 に $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ と $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ の結晶構造を示した。空間群はそれぞれ直方晶の $Fddd$ (No. 70, D_{2h}^{24}) と $Cccm$ (No. 66, D_{2h}^{20}) である。両物質において最近接の $\text{Ir}\text{-Ir}$ 結合を繋ぐと各 Ir 原子は 3 個の Ir 原子と結合した三次元的なネットワークを形成しており、ハニカム構造の三次元版といえる。ただし、図 34(b) と (d) から見てとれるように β 相と γ 相において Ir 原子は異なる形状のネットワークを形成しており、それぞれハイパーハニカム構造、ハーモニックハニカム構造と呼ばれている。ハイパーハニカム構造 (図 34(b)) の特徴として、 Ir_6 六角形が存在しないことが挙げられる。代わりに、全ての Ir 原子が 10 員環を形成する。図 2(e) に示したダイヤモンド構造を形成する各サイトに、ある向きで Ir_2 ダイマーを並べた構造と解釈することもできる[70]。一方、ハーモニックハニカム構造はハニカム構造とハイパーハニカム構造の中間的な構造である。具体的には、ハニカム構造とハイパーハニカム構造が c 軸方向に交互に配置した結晶構造と理解できる。

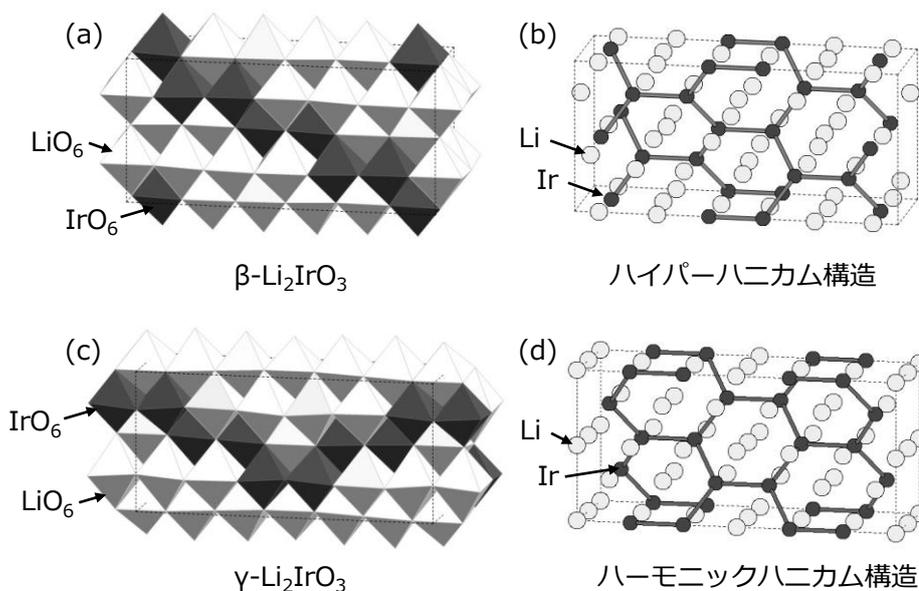


図 34: 三次元的なハニカム構造をもつ Li_2IrO_3 の結晶構造. (a,b) $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ 構造と, (c,d) $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ 構造. 空間群は(a) $Fddd$, (c) $Cccm$. (a,c)では LiO_6 八面体と IrO_6 八面体がそれぞれ白色, 黒色の八面体で示されている. (b,d)には両結晶構造における Ir 原子のネットワーク構造が示されている.

β - Li_2IrO_3 と γ - Li_2IrO_3 は、ともに低温で急激に増大する磁化率を示し、38 Kで磁気秩序する[68,69]。磁化率の温度依存性にキックが現れ、A-typeの反強磁性体とよく似た磁化率の振る舞いといえる。 α - Li_2IrO_3 が15 Kで磁気秩序し、一方、 γ - Li_2IrO_3 が α 相と β 相の間中期的な結晶構造をもつことからすると β 相と γ 相が同じ磁気秩序温度を示すことは幾分不自然にも感じられるが、偶然かもしれない。 β 相と γ 相の磁気的性質の特徴の一つは、強磁性にかなり近い振る舞いが現れる点にある。キタエフスピン液体が実現するような量子コンパス型の相互作用が磁気的性質に支配的な場合には、常磁性の温度領域ではスピン間に強磁性的相互作用が働いているように見えると予想される。そのため、 α - Li_2IrO_3 や Na_2IrO_3 とはじめとする多くのIr酸化物と異なり、両物質において強磁性的な振る舞いが現れたということは、 β - Li_2IrO_3 、 γ - Li_2IrO_3 両物質が、キタエフ模型の厳密解として現れる量子スピン液体を実験的に実現する、より理想的なモデル物質であることを示しているように思われる。最近、両物質に現れる複雑な磁気構造が明らかになりつつある[71]。今後の研究の展開が期待される。

4 おわりに

いかがだったでしょうか。2章では網羅的にならないように気をつけ、結晶構造の関連性を記述する方法をなるべく多く紹介しました。逆に3章では、5d遷移金属化合物のうちほとんどIr酸化物だけに範囲を絞ることにより、なるべく網羅的に結晶構造と電子物性を概観しようと挑みました。是非、皆さんが研究対象とされている物質がどのような結晶構造をもつのか、改めて皆さんの頭で考えてみてもらえればと思います。今まで思いつかなかった新しい発想が浮かんでくるかもしれません。

謝辞

本講義は、主に文献[1]と[2]から得た知識をベースにして構成されています。文献[1]は、私が東京大学工学部応用化学科北澤・高木研究室に在籍していた頃に、同期の疋田育之氏に存在を教えてもらった教科書です。文献[2]は、東京大学物性研究所広井研究室に在籍していたとき、研究室の輪講の題材とした教科書です。疋田育之氏と、広井善二先生をはじめとする、一緒に輪講した当時の広井研の皆さんに感謝申し上げます。

参考文献

- [1] F. S. Galasso (訳: 加藤誠軌, 植松敬三), 図解ファインセラミックスの結晶化学 (アグネ技術センター, 1984).
- [2] U. Müller, *Inorganic Structural Chemistry* (Wiley, 2007).
- [3] 今野豊彦, 物質の対称性と群論 (共立出版, 2001).
- [4] Z. Hiroi, *Prog. Solid State Chem.* **43**, 47 (2015).
- [5] 広井善二, *固体物理* **51**, 1 (2016).
- [6] 例えば, B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, and J. R. Thompson, *Phys. Rev. B* **56**, 15081 (1997)など.
- [7] 例えば, Y. Nagao, J. Yamaura, H. Ogusu, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 064702 (2009); 山浦淳一, 広井善二, *固体物理* **44**, 913 (2009)など.
- [8] 例えば, J. H. Albery and W. Jeitschko, *Z. Naturforsch.* **51b**, 257 (1996); T. Fujii and I. Terasaki, *Chemistry, Physics, and Materials Science of Thermoelectric Materials* (Springer, 2003) pp. 71-87 など.
- [9] 小菅皓二, 不定比化合物の化学 (培風館, 1985).
- [10] 例えば, 安達健五, 化合物磁性 局在スピン系 (裳華房, 1996).
- [11] W. D. Komer and D. J. Machin, *J. Less-Common Met.* **61**, 91 (1978).
- [12] R. J. Cava, B. Batlogg, K. Kiyono, H. Takagi, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., L. W. Rupp, Jr., and C. H. Chen, *Phys.*

- Rev. B **49**, 11890 (1994); T. Shimura, Y. Inaguma, T. Nakamura, and M. Itoh, Phys. Rev. B **52**, 9143 (1995); G. Cao, J. Bolivar, S. McCall, J. E. Crow, R. P. Guertin, Phys. Rev. B **57**, 11039 (1998).
- [13] B. J. Kim, H. Jin, S. J. Moon, J.-Y. Kim, B.-G. Park, C. S. Leem, J. Yu, T. W. Noh, C. Kim, S.-J. Oh, J.-H. Park, V. Durairaj, G. Cao, and E. Rotenberg, Phys. Rev. Lett. **101**, 076402 (2008).
- [14] B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, and T. Arima, Science **323**, 1329 (2009).
- [15] 例えば, J. Kim, D. Casa, M. H. Upton, T. Gog, Y.-J. Kim, J. F. Mitchell, M. van Veenendaal, M. Daghofer, J. van den Brink, G. Khaliullin, and B. J. Kim, Phys. Rev. Lett. **108**, 177003 (2012); S. Fujiyama, H. Ohsumi, K. Ohashi, D. Hirai, B. J. Kim, T. Arima, M. Takata, and H. Takagi, Phys. Rev. Lett. **112**, 016405 (2014).
- [16] F. Ye, S. Chi, B. C. Chakoumakos, J. A. Fernandez-Baca, T. Qi, and G. Cao, Phys. Rev. B **87**, 140406 (2013).
- [17] Y. K. Kim, O. Krupin, J. D. Denlinger, A. Bostwick, E. Rotenberg, Q. Zhao, J. F. Mitchell, J. W. Allen, and B. J. Kim, Science **345**, 187 (2014); A. de la Torre, S. M. Walker, F. Y. Bruno, S. Ricc , Z. Wang, I. G. Lezama, G. Scheerer, G. Girit, D. Jaccard, C. Berthod, T. K. Kim, M. Hoesch, E. C. Hunter, R. S. Perry, A. Tamai, and F. Baumberger, Phys. Rev. Lett. **115**, 176402 (2015); Y. K. Kim, N. H. Sung, J. D. Denlinger, and B. J. Kim, Nat. Phys. **12**, 37 (2016).
- [18] G. Cao, Y. Xin, C. S. Alexander, J. E. Crow, P. Schlottmann, M. K. Crawford, R. L. Harlow, and W. Marshall, Phys. Rev. B **66**, 214412 (2002); I. Nagai, S. Ikeda, Y. Yoshida, H. Kito, and N. Shirakawa, J. Low Temp. Phys. **131**, 665 (2003).
- [19] J. W. Kim, Y. Choi, J. Kim, J. F. Mitchell, G. Jackeli, M. Daghofer, J. van den Brink, G. Khaliullin, and B. J. Kim, Phys. Rev. Lett. **109**, 037204 (2012); S. Fujiyama, K. Ohashi, H. Ohsumi, K. Sugimoto, T. Takayama, T. Komesu, M. Takata, T. Arima, and H. Takagi, Phys. Rev. B **86**, 174414 (2012).
- [20] D. Hirai, J. Matsuno, D. Nishio-Hamane, and H. Takagi, Appl. Phys. Lett. **107**, 012104 (2015); Y. F. Nie, P. D. C. King, C. H. Kim, M. Uchida, H. I. Wei, B. D. Faeth, J. P. Ruf, J. P. C. Ruff, L. Xie, X. Pan, C. J. Fennie, D. G. Schlom, and K. M. Shen, Phys. Rev. Lett. **114**, 016401 (2015).
- [21] S. Vasala and M. Karppinen, Prog. Solid State Chem. **43**, 1 (2015).
- [22] A. S. Erickson, S. Misra, G. J. Miller, R. R. Gupta, Z. Schlesinger, W. A. Harrison, J. M. Kim, and I. R. Fisher, Phys. Rev. Lett. **99**, 016404 (2007);
- [23] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, Nature **395**, 677 (1998).
- [24] K.-W. Lee, and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **77**, 115101 (2008); M. P. Ghimire, L.-H. Wu, and X. Hu, Phys. Rev. B **93**, 134421 (2016);
- [25] A. Sarapulova, P. Adler, W. Schnelle, D. Mikhailova, C. Felser, L. H. Tjeng, and M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **641**, 769 (2015); A. K. Paul, A. Sarapulova, P. Adler, M. Reehuis, S. Kanungo, D. Mikhailova, W. Schnelle, Z. Hu, C. Kuo, V. Siruguri, S. Rayaprol, Y. Soo, B. Yan, C. Felser, L. H. Tjeng, and M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **641**, 197 (2015).
- [26] G. Cao, T. F. Qi, L. Li, J. Terzic, S. J. Yuan, L. E. DeLong, G. Murthu, and R. K. Kaul, Phys. Rev. Lett. **112**, 056402 (2014); K. Pajskr, P. Nov k, V. Pokorn y, J. Koloren , R. Arita, and J. Kune , Phys. Rev. B **93**, 035129 (2016); S. Gangopadhyay and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **91**, 045133 (2015).
- [27] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, and Y. Ohishi, Science **304**, 855 (2004); A. R. Oganov and S. Ono, Nature **430**, 445 (2004).
- [28] F. Rodi and D. Babel, Z. anorg. allg. Chemie. **336**, 17 (1965).
- [29] K. Ohgushi, H. Gotou, T. Yagi, Y. Kiuchi, F. Sakai, and Y. Ueda, Phys. Rev. B **74**, 241104 (2006).
- [30] K. Ohgushi, J. Yamaura, H. Ohsumi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, H. Takagi, M. Takata, and T. Arima, Phys. Rev. Lett. **110**, 217212 (2013).
- [31] S.-W. Kim, C. Liu, H.-J. Kim, J.-H. Lee, Y. Yao, K.-M. Ho, and J.-H. Cho, Phys. Rev. Lett. **115**, 096401 (2015).
- [32] M. M. Sala, K. Ohgushi, A. Al-Zein, Y. Hirata, G. Monaco, and M. Krisch, Phys. Rev. Lett. **112**, 176402 (2014).
- [33] K. Ohgushi, Y. Matsushita, N. Miyajima, Y. Katsuya, M. Tanaka, F. Izumi, H. Gotou, Y. Ueda, and T. Yagi, Phys. Chem. Miner. **35**, 189 (2008).

- [34] K. Fujiwara, Y. Fukuma, J. Matsuno, H. Idzuchi, Y. Niimi, Y. Otani, and H. Takagi, *Nat. Commun.* **4**, 2893 (2013).
- [35] Y. Hirata, K. Ohgushi, J. Yamaura, H. Ohsumi, S. Takeshita, M. Takata, and T. Arima, *Phys. Rev. B* **87**, 161111 (2013).
- [36] Q. Feng, H. Kanoh, and K. Ooi, *J. Mater. Chem.* **9**, 319 (1999).
- [37] N. Bestaoui, P. Daniard, and R. Brec, *J. Solid State Chem.* **118**, 372 (1995).
- [38] L. M. Schoop, J. W. Krizan, Q. D. Gibson, and R. J. Cava, *J. Solid State Chem.* **209**, 37 (2013).
- [39] A. Talanov, W. A. Phelan, Z. A. Kelly, M. A. Siegler, and T. M. McQueen, *Inorg. Chem.* **53**, 4500 (2014).
- [40] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. Subba Rao, *Prog. Solid State Chem.* **15**, 55 (1983); J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greeden, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 53 (2010).
- [41] M. Hanawa, Y. Muraoka, T. Tayama, T. Sakakibara, J. Yamaura, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 187001 (2001); H. Sakai, K. Yoshimura, H. Ohno, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walsted, T. D. Matsuda, Y. Haga, and Y. Ōnuki, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, L785 (2001).
- [42] J. Yamaura, K. Ohgushi, H. Ohsumi, T. Hasegawa, I. Yamauchi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, M. Takata, M. Udagawa, M. Takigawa, H. Harima, T. Arima, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 247205 (2012).
- [43] D. Yanagisawa and Y. Maeno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2880 (2001).
- [44] K. Matsuhira, M. Wakeshima, R. Nakanishi, T. Yamada, A. Nakamura, W. Kawano, S. Takagi, and Y. Hinatsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 043706 (2007).
- [45] K. Tomiyasu, K. Matsuhira, K. Iwasa, M. Watahiki, S. Takagi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, M. Yokoyama, K. Ohoyama, and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 034709 (2012).
- [46] H. Sagayama, D. Uematsu, T. Arima, K. Sugimoto, J. J. Ishikawa, E. O'Farrell, S. Nakatsuji, *Phys. Rev. B* **87**, 100403 (2013).
- [47] Z. Tian, Y. Kohama, T. Tomita, H. Ishizuka, T. H. Hsieh, J. J. Ishikawa, K. Kindo, L. Balents, and S. Nakatsuji, *Nat. Phys.* **12**, 134 (2016).
- [48] K. Ueda, J. Fujioka, B.-J. Yang, J. Shiogai, A. Tsukazaki, S. Nakamura, S. Awaji, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 056402 (2015).
- [49] X. Wan, A. M. Turner, A. Vishwanath, and S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* **83**, 205101 (2011).
- [50] Y. Machida, S. Nakatsuji, S. Onoda, T. Tayama, and T. Sakakibara, *Nature* **463**, 210 (2010); T. Kondo, M. Nakayama, R. Chen, J. J. Ishikawa, E.-G. Moon, T. Yamamoto, Y. Ota, W. Malaeb, H. Kanai, Y. Nakashima, Y. Ishida, R. Yoshida, H. Yamamoto, M. Matsunami, S. Kimura, N. Inami, K. Ono, H. Kumigashira, S. Nakatsuji, L. Balents, and S. Shin, *Nat. Commun.* **6**, 10042 (2015).
- [51] M. Dekkers, G. Rijnders, and D. H. A. Blank, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 021903 (2007).
- [52] H. Kuriyama, J. Matsuno, S. Niitaka, M. Uchida, D. Hashizume, A. Nakao, K. Sugimoto, H. Ohsumi, M. Takata, and H. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 182103 (2010).
- [53] H. Kawai, M. Tabuchi, M. Nagata, H. Tukamoto, and A. R. West, *J. Mater. Chem.* **8**, 1273 (1998); P. Strobel, A. I. Palos, M. Anne, and F. L. Cras, *J. Mater. Chem.* **10**, 429 (2000).
- [54] M. Matsuda, H. Ueda, A. Kikkawa, Y. Tanaka, K. Katsumata, Y. Narumi, T. Inami, Y. Ueda, and S.-H. Lee, *Nat. Phys.* **3**, 397 (2007).
- [55] M. Müller, and B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 993 (1995); Y. Yamabe, T. Ono, T. Suto, and H. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 145253 (2007).
- [56] M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, and D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13462 (2005).
- [57] C. L. McDaniel, *J. Solid State Chem.* **9**, 139 (1974).
- [58] Y. Okamoto, M. Nohara, H. Aruga-Katori, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 137207 (2007).
- [59] A. C. Shockley, F. Bert, J.-C. Orain, Y. Okamoto, and P. Mendels, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 047201 (2015).
- [60] T. Takayama, A. Yaresko, A. Matsumoto, J. Nuss, K. Ishii, M. Yoshida, J. Mizuki, and H. Takagi, *Sci. Rep.* **4**, 6818 (2014); B. Fauqué, X. Xu, A. F. Bangura, E. C. Hunter, A. Yamamoto, K. Behnia, A. Carrington, H. Takagi, N. E. Hussey, and R. S. Perry, *Phys. Rev. B* **91**, 075129 (2015).

- [61] A. Shitade, H. Katsura, J. Kuneš, X.-L. Qi, S.-C. Zhang, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 256403 (2009).
- [62] G. Jackeli and G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017205 (2009).
- [63] Y. Singh and P. Gegenwart, *Phys. Rev. B* **82**, 064412 (2010); Y. Singh, S. Manni, J. Reuther, T. Berlijn, R. Thomale, W. Ku, S. Trebst, and P. Gegenwart, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 127203 (2012).
- [64] X. Liu, T. Berlijn, W.-G. Yin, W. Ku, A. Tsvelik, Y.-J. Kim, H. Gretarsson, Y. Singh, P. Gegenwart, and J. P. Hill, *Phys. Rev. B* **83**, 220403 (2011).
- [65] F. Ye, S. Chi, H. Cao, B. C. Chakoumakos, J. A. Fernandez-Baca, R. Custelcean, T. F. Qi, O. B. Korneta, and G. Cao, *Phys. Rev. B* **85**, 180403 (2012).
- [66] S. C. Williams, R. D. Johnson, F. Freund, S. Choi, A. Jesche, I. Kimchi, S. Manni, A. Bombardi, P. Manuel, P. Gegenwart, and R. Coldea, *Phys. Rev. B* **93**, 195158 (2016).
- [67] S. H. Chun, J.-W. Kim, J. Kim, H. Zheng, C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, J. F. Mitchell, K. Mehlawat, Y. Singh, Y. Choi, T. Gog, A. Al-Zein, M. M. Sala, M. Krisch, J. Chaloupka, G. Jackeli, G. Khaliullin, and B. J. Kim, *Nat. Phys.* **11**, 462 (2015).
- [68] T. Takayama, A. Kato, R. Dinnebier, J. Nuss, H. Kono, L. S. I. Veiga, G. Fabbris, D. Haskel, and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 077202 (2015).
- [69] K. A. Modic, T. E. Smidt, I. Kimchi, N. P. Breznay, A. Biffin, S. Choi, R. D. Johnson, R. Coldea, P. Watkins-Curry, G. T. McCandless, J. Y. Chan, F. Gandara, Z. Islam, A. Vishwanath, A. Shekhter, R. D. McDonald, and J. G. Analytis, *Nat. Commun.* **5**, 4203 (2014).
- [70] J. Nasu, T. Kaji, K. Matsuura, M. Udagawa, and Y. Motome, *Phys. Rev. B* **89**, 115125 (2014).
- [71] A. Biffin, R. D. Johnson, S. Choi, F. Freund, S. Mammi, A. Bombardi, P. Manuel, P. Gegenwart, and R. Coldea, *Phys. Rev. B* **90**, 205116 (2014); A. Biffin, R. D. Johnson, I. Kimchi, R. Morris, A. Bombardi, J. G. Analytis, A. Vishwanath, and R. Coldea, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 197201 (2014).