

化学工業

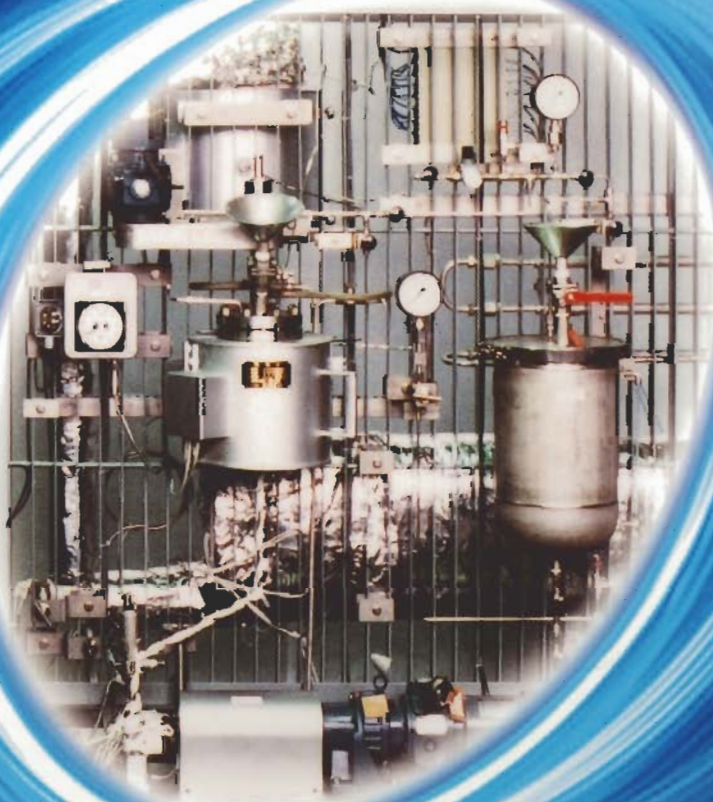
CHEMICAL
INDUSTRY

2008
VOL.59 NO.11

11

■特集／材料機能の多様化と新展開

超臨界用装置・機器



 株式会社 東洋高压

化学工業社

特集／材料機能の多様化と新展開

生体吸収性高分子ナノシートの構築と 新しい医用材料としての展開 (早稲田大学)	岡村 陽介 藤枝 俊宣 武岡 慎司 1
金属配位型有機ナノチューブの合成と機能化 (産業技術総合研究所)	小木 曾真樹 浅川 真澄 8
新規強誘電酸化物の開発 (東京工業大学) (科学技術振興機構) (東京工業大学)	伊藤 満 符 徳勝 腰原 伸也13
外部刺激に応答する機能性核酸 一核酸ならではの機能を活用したナノバイオマテリアルの設計 (甲南大学)	三好 大輔 杉本 直巳21
電気化学的手法による有機-無機 複合化プロセスの開発 (大阪大学)	渡辺 順司 明石 満28
生命機能無機材料の新展開 (物価・材料研究機構) (東京工業大学)	生駒 俊之 田中 順三35
再生医療のための多孔質基盤材料の開発 (物価・材料研究機構)	川添 直輝 陳 国平41

資源の分離、回収、精製に貢献する!

クリスタルエンジニアリング

クリスタルエンジニアリングは資源の回収、精製に欠かせない技術として濃縮・晶析・分離・乾燥技術を持ってシステム(装置)の設計制作を行っております。

苛性ソーダ、塩酸、磷酸、などアルカリ・酸の回収
ニッケル・銅等の金属資源の回収・精製
安水、ボウ硝の混合液からのボウ硝分離・安水回収等、
製造ラインから排水処理まで様々な分野で貢献しております。



各種蒸発濃縮装置
各種晶析装置
各種乾燥機
等の設計制作を行っております。

CEC クリスタルエンジニアリング株式会社

大阪営業所 〒532-0011 大阪市淀川区西中島2丁目14番6号(新大阪第2ビル5F) TEL.06-6390-9117 FAX.06-6390-9118
本社 〒557-0063 大阪市西成区南津守5丁目4番6号 TEL.06-6659-2432 FAX.06-6658-3789

新規強誘電酸化物の開発

伊藤 満^{*1}・符 徳勝^{*2}・腰原 伸也^{*3}

1. はじめに

材料を扱う研究者は部外者といえども、コンデンサー材料といえばBaTiO₃(BTO)、圧電材料といえばPb(Zr, Ti)O₃(PZT)を連想する。それほどBTOとPZTは工学上重要かつ有用な材料の代表のうちの1つとなっている。BTOは1943年頃日本、ソビエト、および米国でほぼ同時に合成されたペロブスカイト型酸化物であり、高誘電率コンデンサー材料として利用され、現在では積層セラミックコンデンサー(Monolithic Ceramic Chip Condenser, 通称MLCC)として日本のメーカーが中心となって開発を進めている。BTOの特徴は、単純構造でありながら誘電率が高く、強誘電転移温度が120℃から130℃と比較的高いため室温付近では高い誘電率を利用できることである。PZTも東工大の研究グループによって最初に合成されたペロブスカイト型酸化物である¹⁻⁴⁾。この酸化物はいわゆるモルフォトロピック相境界(Morphotropic Phase Boundary)近傍で優れた圧電特性を示し⁵⁾、位置決め用のアクチュエーターや圧電ブザー等で実用化され、さらにメモリやセンサー等への応用も検討されている。ただPZTの主成分である鉛が環境汚染を起こす可能性があることから、現在では鉛の代替元素を含む圧電性

ペロブスカイト型酸化物の探索が繰り返されてきている。これから明らかなように、強誘電体・圧電体の研究は50年前以上に発見された物質が今でも研究の中心になっており、一番性能が良いものが目利きの研究者によって見出されるというserendipityの典型例の1つと見做されている。

筆者らはこのような現状を打破すべく、新規誘電体・圧電体開発のトラウマを払拭するような新しい酸化物の設計指針を得るための手がかりを得るために、いろいろな物質系を対象にして研究を行っている。本稿では元素のオフセンタリングをキーワードとして物質探索を行った例をBTOを中心に説明する^{6,7)}。

2. 実験

2.1 Ba_{1-x}Ca_xTiO₃系単結晶の合成

図1はペロブスカイト型酸化物の構造を示す。Ba_{1-x}Ca_xTiO₃(BCTO)系の研究は、BTOの強誘電転移温度(T_c)を元素置換によって調節するという目的の1つとして行われた。BTOの T_c はBaのPbによる置換以外は全て低下することがわかっている。ただしCa置換のみは特殊であり、この置換は T_c を見かけ上変化させない。

BCTO系多結晶の合成とその誘電的な性質については、MitsuiとWestphal⁸⁾によって1960年に報告されている。彼らの結果によれば、固相反応法によって合成される多結晶組成は $x=0.22$ が最高であり、これはDeVriesとRoy⁹⁾により報告された相図と矛盾しない(図2(a))。これ以上の x では通常の冷却法を用いると、CaTiO₃にBaが置換した(Ca, Ba)TiO₃とBaTiO₃にCaが固溶

^{*1} Mitsuru Itoh 東京工業大学応用セラミックス研究所 教授 工学博士

^{*2} Desheng Fu 科学技術振興機構 ERATO 研究員 理学博士

^{*3} Shin-ya Koshihara 東京工業大学フロンティア研究センター・理工学研究科 教授 理学博士/科学技術振興機構 ERATO
Development for Novel Ferroelectric Oxides

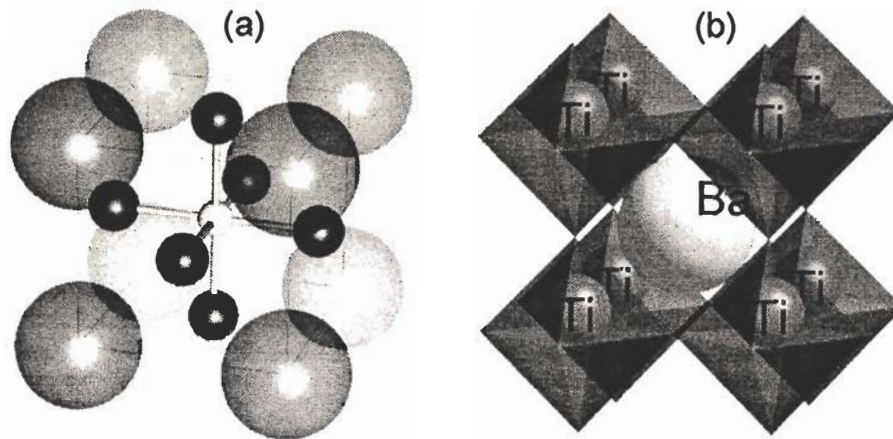


図1 (a) B イオンを中心とした立法晶ペロブスカイト型構造, (b) A イオン(Ba)を中心とした正方晶 BaTiO₃の構造

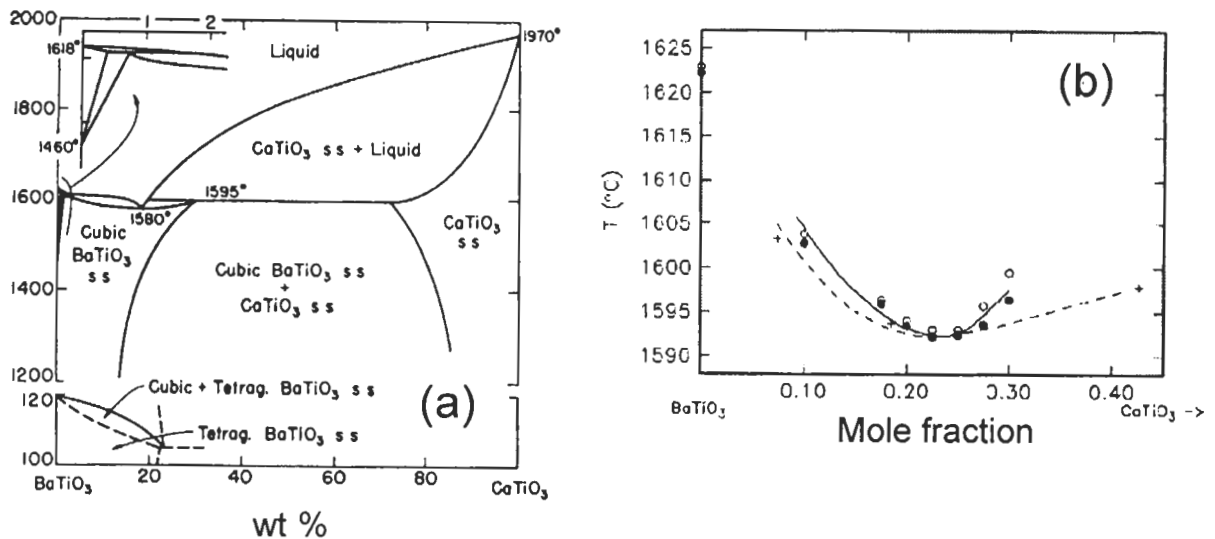


図2 (a) DeVries と Roy によって報告された BaTiO₃-CaTiO₃系状態図. 横軸は重量%. (b) Kuper らによって報告された BaTiO₃-CaTiO₃系状態図の一部. 実線と破線はそれぞれ固相線と液相線を示す

した(Ba, Ca)TiO₃の2相共存となる. 通常のチョクラスキー法を用いた単結晶育成に関しては, 共融点近傍の $x=0.27$ 付近のみ可能であることがわかる. これに対して, Kuper らの最近の研究¹⁰⁾ によると共融点組成は $x=0.23$ であり, この組成でのみ単結晶の引き上げが可能となる(図2(b)). 実際この組成では, 冷却法で単結晶が得られる. さらに注目すべきは, DeVries と Ross の状態図に比べて Kuper らの結果は液相線と固相線が接近しており, 融解冷却時の工夫によりかなり広い組成域で BCTO の単結晶が得られることがわかる. つまり, $x=0.23$ 以外の原料を直接融解して冷却すると固体組成と融体組成が異なるため, 温度冷却により液相線と固相線に従って順次組成が変化して単一組成の結晶が得られない. これを克服するのがフローティングゾーン法であり, 融解

時の温度調節により融体の組成を変化させて原料の組成と熱力学的に共存する液相線組成を得ることができる. 全くの偶然であるが, 筆者らは BCTO の単結晶を $x=0.03$ から 0.34 の範囲で得ることができた. この単結晶を用いて種々の測定を行った. 試料作製の詳細は文献を参照されたい¹¹⁾.

2.2 構造

通常の見解では大きな Ba イオンを小さな Ca で置換すると, 格子定数は小さくなってある組成以上では強誘電性は消失する. しかし, 前述のような BCTO 系は Ca 置換に伴って T_c はほとんど変化しない. 図3は BCTO 系の格子定数から求めた格子体積と正方晶の軸比 c/a を表わす. まず格子体積に着目する. $x=0.06$ まで格子体積は $x=$

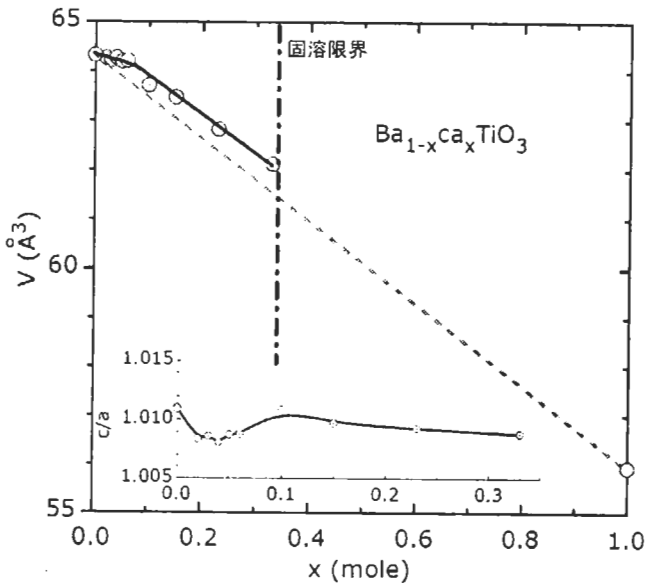


図3 格子体積の組成依存性と c/a 比(内挿図)

0 に比べてほとんど変化しない。それ以降は、ほぼ置換量に比例して減少する。より興味深いのは、軸比 c/a は $x=0.04$ 付近で極少値を示すものの (c/a ~ 1.008) それ以降は 1.009 ~ 1.010 の範囲でほぼ一定値となる。つまりマクロに見れば、BCTO 系で T_c が変化しないのは、BTO 系とほぼ同じ c/a を保つことにあり、体積効果よりもむしろ軸比が T_c を支配することが明らかである。これは正方晶系強誘電体ペロブスカイトの自発分極 P_s が c/a に比例するという経験則に一致する。

2.3 誘電特性

図4に BCTO 結晶の 2 ~ 400K における誘電率の実部と虚部を示す。Mitsui と Westphal が狭い組成範囲の多結晶に関して報告している結果と同様に、BCTO 単結晶でもキュリー温度が組成に対してほとんど変わらないことがわかる。さらに今回達成された結晶作製法により、この異常な組成依存性がより広い組成範囲まで観測されることが明らかとなった。常誘電相から強誘電相へ相転移温度の小さな変化と対照的に、Ca 置換量の増加とともに、 P_s の方向の変化に伴う低温側の二つの転移温度が顕著に減少する。特に $x > 0.23$ の結晶では、その二つの低温相が消え正方晶強誘電相が 0 K まで安定化される。これは強誘電相である正方晶が 0 K まで維持される PbTiO₃ と一致する。PbTiO₃ 結晶では 763K で立方晶常誘電体相から正方晶強誘電相への転移が起こり、極低

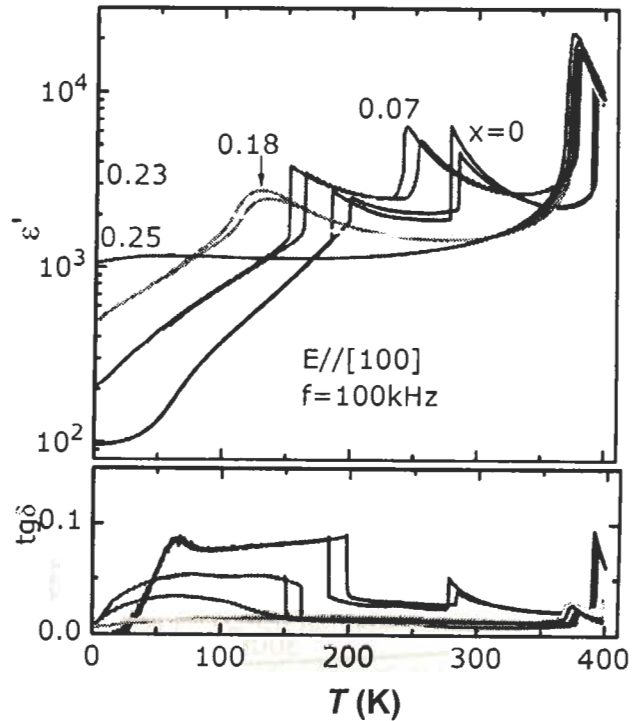


図4 BCTO 結晶の誘電率の実部と誘電ロス

温まで正方晶のみが存在する。換言すれば、イオン半径の大きな Ba²⁺ を小さな Ca²⁺ で置換することによって、[001]_c 方向の分極が低温相である斜方晶相 ($P_s // [011]_c$) や菱面体晶相 ($P_s // [111]_c$) よりも自由エネルギーの観点から相対的に安定となるのである。

100Hz ~ 1 MHz 周波数範囲における BCTO 結晶の誘電率の周波数依存性を図5に示す。(Sr, Ca)TiO₃ や Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ リラクサーに代表される化学組成不均一系強誘電体結晶では、化学置換による構造の乱れは結晶の誘電応答に強い影響を与え、その効果は通常 MHz 以下の周波数範囲内に現れる。(Ba, Ca)TiO₃ 結晶は化学組成では不均一系とみなされておかしくないのであるが、意外なことに代表的不均一系強誘電体とは全く異なる誘電挙動を示す。図5に示すように、全組成において誘電率の周波数依存性が無視できるほど小さいのである。その挙動は通常の強誘電体との違いがないともいえる。換言すれば、BCTO 結晶には Ca 置換による局所的な原子の無秩序が存在すると当然予測されるにもかかわらず、電気分極の揺らぎは 1 MHz までの周波数範囲では観測されないのである。

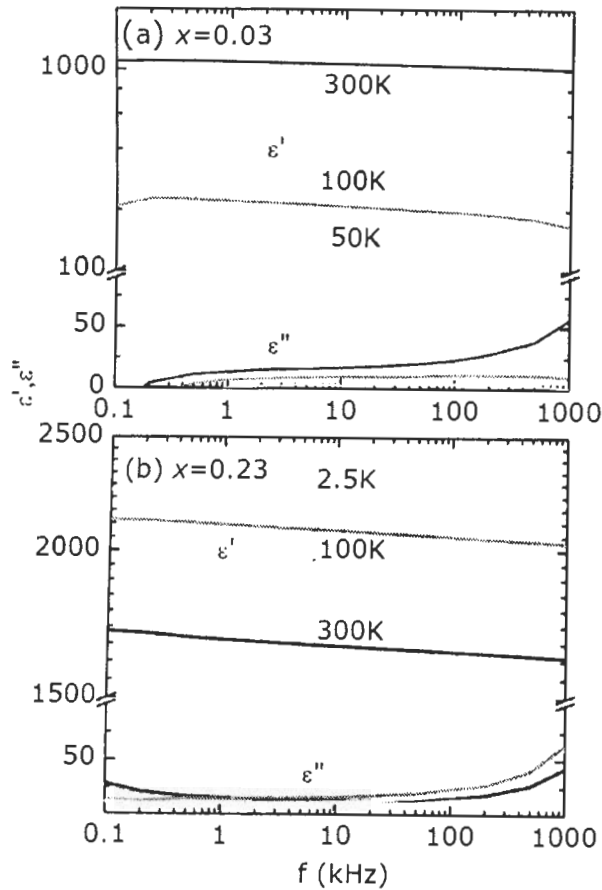


図5 誘電率の実部と虚部の周波数依存性

2.4 圧電特性

非中心対称性を持った結晶に圧力を加えると電気分極が生じ、逆に電場を印加すると結晶が変形する。その効果を圧電効果と呼ぶ。圧電材料は電気と機械エネルギーの変換を実現できるため、アクチュエーターや超音波素子などに幅広く応用されている。現在のところ、鉛を含むPZTの使用が主流であるが、環境対策として有害な鉛やビスマスを含まない材料の開発が求められている。BTO単結晶も大きな圧電効果を有するために、非鉛圧電材料の候補物質である。BCTO系セラミックスの圧電常数 d_{33} (添え字の2桁の数字はそれぞれ電場方向と変形方向を指す。33は自発分極方向3に電場印加した時に同方向3に生じる歪の効果を意味する。単位は通常pm/VあるいはpC/Nを使用する)に関する報告はあるが、単結晶に対する研究例はない。図6では、文献で報告されているセラミックスの値と共にFZ法で作製したBaTiO₃-CaTiO₃固溶体単結晶と、2相混合の多結晶($x > 0.33$)の結果を比較している。本研究では試料はキュリー点より約30~50K高い温

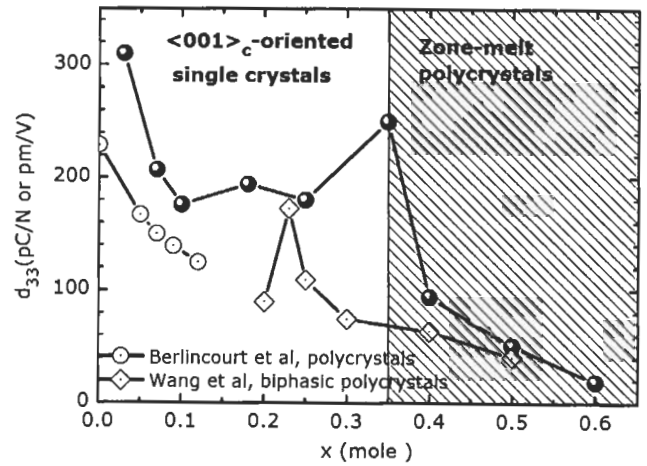


図6 圧電定数 d_{33} の組成依存性(●). ◇と○は文献値

度から2~10kV/cmの電場でポーリングした後、市販の d_{33} メータを用いて d_{33} 値を測定した。試料のポーリングが不完全といった問題点があったものの、全ての単結晶は180pC/Nより大きな値を示す。その値は多結晶PZT(400pC/N)に比べれば小さいものの、多くの非鉛系強誘電体単結晶の d_{33} (例えば、LiNbO₃: 6pC/N, KNbO₃: 29pC/N)よりも十分に大きい。

2.5 巨大な電気誘起歪

BCTO結晶は前節に記述した線形応答の圧電効果に加えて巨大な電気誘起歪効果を示す。図7には、 $x=0.02, 0.07, 0.16$ のBCTO単結晶の電場-歪応答特性を示す。[001]_c方向にカットした結晶は測定する前に圧電測定時と同様なプロセスでポーリングした。測定電場は自発分極の方向[001]_cに印加した。低電場では、結晶の変形は主に線形的な圧電効果に由来する。その場合は、図6の d_{33} 値(300pm/V)を利用して計算しても $E=5$ kV/cmでの歪 $S=d_{33} \times E$ は0.015%である。一方、高電場では[001]_c方向の単結晶に大きな歪が生じることが全組成に対して観測された。特に、 $x=0.07$ の結晶において10kV/cmの電場で0.65%に至る巨大な歪が観測された。

この巨大な電気誘起歪の起源は今のところ不明であるが、考えられる要因を二つ挙げる。その一つは正方晶格子歪に由来する90°ドメインのスイッチング効果である。図7に示したBTO($x=0$)単結晶の高電場での歪がこれに該当する。この場合、図7に明瞭に例示したように抗電界 E_c で歪

2.6 相 図

図8に誘電測定の結果に基づいて構築されたBCTOペロブスカイト結晶の相図を示す。常誘電立方晶から強誘電正方晶への相転移が組成にほとんどに依存しない振る舞いは、MitsuiとWestphalのセラミックスに対する報告と一致する。ただし、セラミックスで報告された $x=0.08$ 付近でキュリー温度が最も高くなるという結果は単結晶では観測されていない。この立方晶-強誘電正方晶間の相転移とは全く対照的に、正方晶から斜方晶への転移温度 T_c^{T-O} と斜方晶から菱面体晶への転移温度 T_c^{O-R} は組成に強く依存する。 $x < 0.06$ では転移温度が組成 x に対して線形依存を示すのに対し、 $x > 0.06$ ではこの線形依存性から逸脱し、次の関係式に従って変化する。

$$T_c^i \propto \sqrt{x_c^i - x}, \quad x_c^{O-R} = 0.180, \quad x_c^{T-C} = 0.233$$

図8に示したように、 x が臨界組成 $x_c^{T-O} = 0.233$ に接近すると、感受率の臨界指数 γ 値は量子臨界値に近づく。また、図8には $T=2.5K$ におけるBCTO結晶の誘電率(右軸)と2.5Kにおける各組成の P_z 方向を概略的に示す。この図から明らかのように、BCTO結晶では組成 x の変化に伴っ

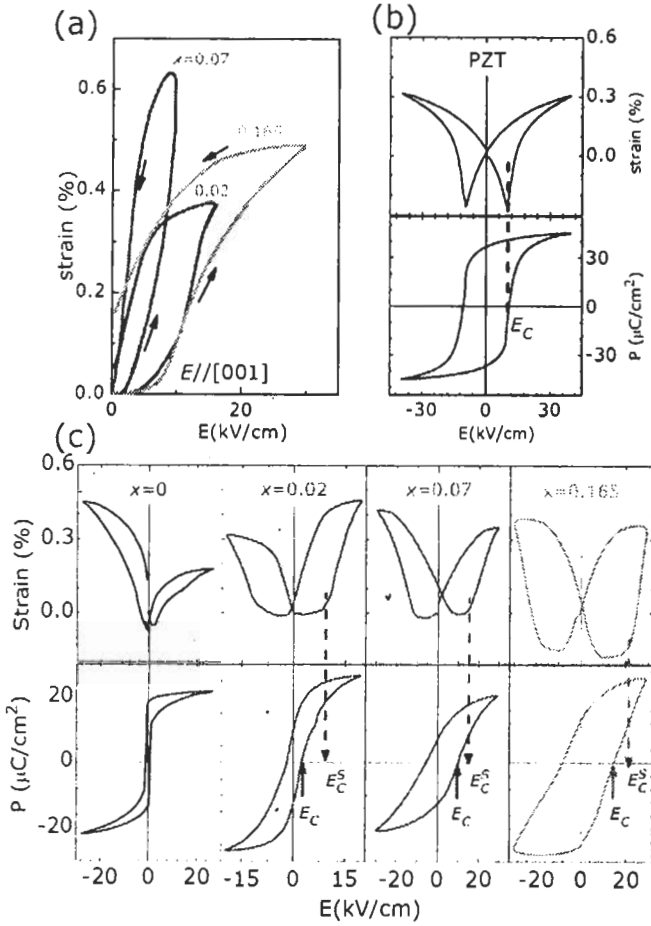


図7 BCTO単結晶($x=0.02, 0.07, 0.16$)の電場-歪応答線図

応答が極小となり、これから非 180° ドメインのスイッチングに伴い急激に大きくなる。分極が飽和すると、歪応答も最後に飽和する。一方、図7に示したBCTOの歪曲線では、抗電界 E_c 付近の強さの電場印可では歪が極小値を保ったままで、ほぼ変化しない。しかし、 E_c よりも高い強度の臨界電場 E_c^s を印可すると結晶は急激に変形する。ドメインスイッチングの機構でこの挙動を解釈することは難しい。そこで今一つの要因モデルとして分極回転機構が浮上する。リラクサー結晶では、自発分極と異なる方向に電場を印加すると巨大な歪が生じる。このリラクサー結晶の歪を説明するために、電場によって自発分極の方向が電場の方向に回転させられ、その際の構造変化で巨大な結晶変形が誘起されるというモデルが最近提唱された。BCTO結晶でも同様に、高電場下でCaの結晶学的な中心位置からのずれによる局所的な分極変化に起因する構造相転移が、その巨大電気誘起歪みの要因となっている可能性も考えられる。

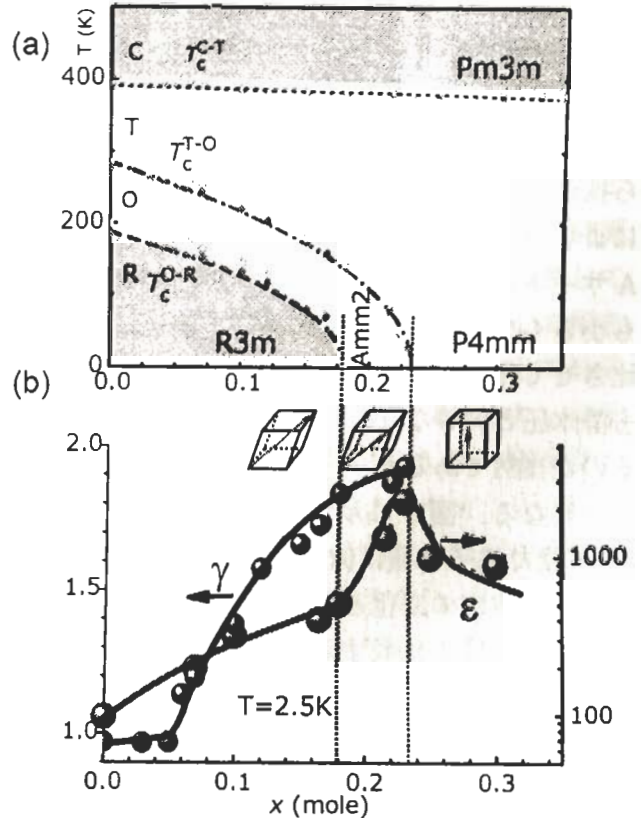


図8 BCTO系の結晶の低温側相図(a)、25Kにおける誘電率と誘電率の温度依存性から求めた臨界指数 γ (b)

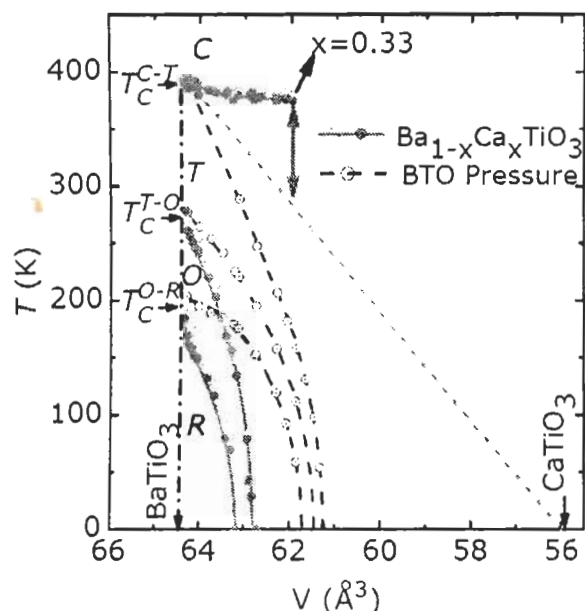


図9 BTOおよびBCTO系の格子体積と相転移温度の関係
BTO系は静水圧下での変化を示す

て低温誘電率の値に大きな変化が観測された。

2.7 化学圧力と小イオンのオフセンタリング効果の競合

図9に示したように、BTO結晶に静水圧を加えると格子が圧縮され、Tiの変位空間が小さくなり強誘電性も弱くなる。そのため、キュリー温度は低下する。格子体積が約 61.3 \AA^3 で強誘電性が消え、キュリー温度は 0 K になると外挿値から推測される。2.2節に述べたように、化学置換によりBaに比べて相対的に小さなイオンCaをAサイトに導入すると、BCTO結晶の格子体積も小さくなる。この体積効果は、静水圧効果と対比させて化学圧力効果と呼ばれている。化学圧力も静水圧と同等な T_c の変化をもたらすと予測するのが当然であるが、実際に比較してみると、大きく異なる。図9に示すようにBCTO結晶ではCa置換で格子体積は減少する。その化学圧力による格子体積の変化と T_c の関係も図9に示す。同じ格子体積で比較すると、BCTOの T_c に対する体積効果は静水圧効果に比べて圧倒的に小さいことが明白である。図9では、静水圧下でBTOのキュリー温度がゼロになる格子体積付近でも、BCTO結晶はまだBTOの常圧でのキュリー温度に近い値を示している。

格子体積が減少すると、Tiの変位空間も縮小

してTiの変位に由来する強誘電性が抑制されると考えるのが自然であるが、BCTO系ではCa置換に伴ってキュリー温度や自発分極 P_s はほとんどに抑制されない。したがってBCTO結晶ではTiの変位のみならず、強誘電性を支配する別の機構が存在すると考える必要がある。Baの12配位位置でのイオン半径 1.61 \AA に対して、Caのイオン半径は 1.34 \AA ¹³⁾であり、両者の差は 0.27 \AA 以上にも達している。その差は正方晶BTO中のTiの変位量 $\sim 0.05 \text{ \AA}$ より大きい。したがって、CaがAサイト中で結晶学的な正規位置からずれて非中心位置を占有し、この結果オフセンターダイポールが生じて、これが結晶全体の分極に寄与している可能性がある。東京大学で開発された第一原理計算コードを用いてBCTO($x=1/8$)の全エネルギーを計算した結果、Caのオフセンタリングが結晶のエネルギーを低下させることが明らかとなった。計算では、 c/a 比をBTOの実測値に固定し、8個の単位胞を用いてBTOの構造を最適化した。その構造を基準にして8個のセルの中心にあるBaの1個をCaに入れ替え、Caを中心位置から変位させエネルギー変化を調べた。図10に示すように、Caのオフセンタリングによって、よりエネルギーの低い安定構造が得られることが明らかとなった。変位型強誘電体 ABO_3 のAサイトへの小イオンの導入は格子体積を減少させるため、当然強誘電性も弱くなると考えるのが自然であるが、本稿に示したようにAサイト中の小イオンのオフセンタリング効果を利用することは、結晶全体としての強誘電性を保持する、あるいは増強する有効な手段であることがお分かりいただければよい。

小イオンを置換すれば全てBCTO系と同様な現象が観測できるかといえば、決してそうではない。物質の性質は化学結合と結晶構造によって決まるのであり、ペロブスカイトのAサイトといえども例外ではない。スペースの関係で全てを説明できないので、典型的な例を紹介する。Aサイト欠損型の常誘電体 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ のAサイト $\text{La}_{2/3}\square_{1/3}$ (\square はAサイト空孔)を Li^+ で置換した $(\text{La}, \text{Li})\text{TiO}_3$ (LLTO)¹²⁾は置換された Li^+ イオンが感じるポテンシャルエネルギーが結晶内の各点で平坦になった場合は、熱エネルギーにより活性

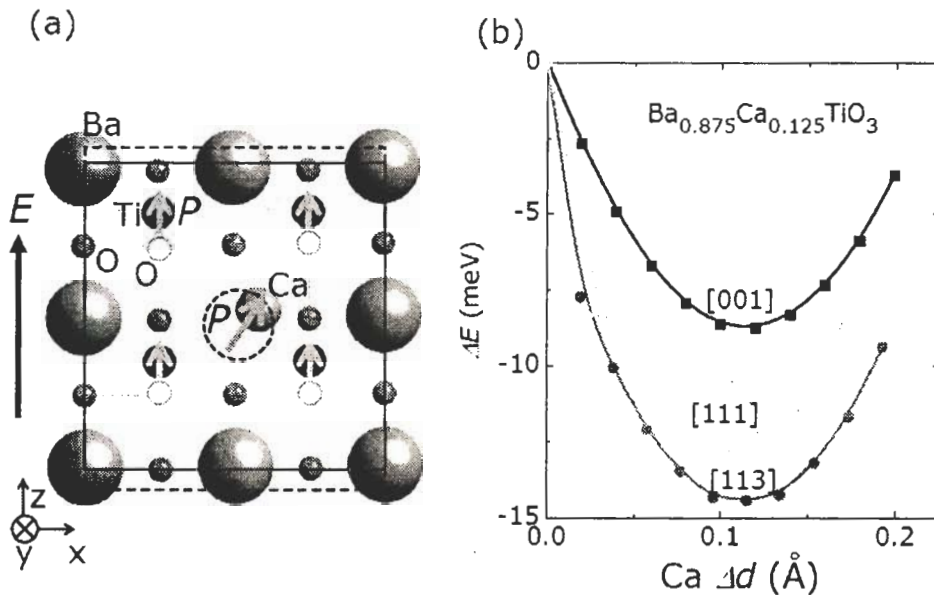


図10 BCTOにおけるCaとTiの変化の様子(a)とCaの変位による全エネルギーの変化(b)

化エネルギーを超えながら拡散することができる。つまり、イオン伝導体となる。しかし量子常誘電体KTaO₃のKをLiに置換した(K, Li)TaO₃(KLTO)ではLiはポテンシャルエネルギーの深い谷にトラップされ、イオン伝導は示さずにBCTOと同様なメカニズムでLi⁺のオフセンターがTaの変位を誘発して強誘電体的になる¹⁴⁾。この論理ではBCTOにおいても、単にイオンの大きさのみから考えるとCa²⁺イオン伝導体になりそうなものであるが、結果としてCa²⁺は強く局在化して強誘電体となる。つまりBCTOにおいてもCa²⁺イオンは深いポテンシャルエネルギーの谷にトラップされている。一方、反強誘電体AgNbO₃¹⁵⁾でAgをLiで置換した(Ag, Li)NbO₃(ALNO)¹⁶⁾ではLiイオンの置換によって体積が小さくなるにもかかわらず、オフセンター効果で強誘電体へと変化する。さらに、量子誘電体SrTiO₃のSrを少し小さなCaで置換した(Sr, Ca)TiO₃(SCTO)¹⁷⁾は、Caイオンのオフセンター効果でBサイトのTiの変位が誘起され、周波数分散を示す強誘電体へと変化する。このように同一価数のイオン置換では小イオンはポテンシャルエネルギーの深い谷にトラップされ、オフセンターダイポールを生成してBサイトイオンの変位を誘起しやすい。ではLLTOのように異なる価数をもつイオンの置換では何が起きるか？1つだけ例を示す。量子常誘電体であるSr²⁺Ti⁴⁺O₃とイルメナイト型の強誘電体Li⁺Ta⁵⁺O₃は、中間組

成でのみペロブスカイト型の固溶体(Sr²⁺, Li⁺)(Ti⁴⁺, Ta⁵⁺)O₃(SLTTO)を生成する¹⁸⁾。この固溶体は強誘電体とならず、Li⁺イオン伝導体となる。異なる価数の元素置換は、可動イオンに対するポテンシャルエネルギーを結晶内で平坦化してイオン伝導性を生じさせやすい。逆に同一価数の元素置換では、小イオンが深いポテンシャルにトラップされ、オフセンターダイポールを生成して構成イオンの変位を助長する。BCTO, LLTO, KLTO, ALTO, SCTO, SLTTOを比較すれば、LLTOとSLTTOがイオン伝導を示し、他が全て強誘電体(的)である。これについては、簡単なポテンシャル計算で説明することができるが、詳細は文献を参照されたい^{19~21)}。小イオンを置換して、小イオンを深いポテンシャルにトラップして局在化させ、オフセンターがダイポールを介して結晶を強誘電体化するか、遍歴的にする(イオン伝導体化)かは大体予測することができる。複合酸化物における元素置換ではこのようなオフセンター効果は必ず存在するが、一般的にこれが他の置換効果にマスクされて顕に現れる場合が少ない。特に電子伝導体ではオフセンターリングの効果を意識するのは難しい。強誘電体の実用的観点からは、置換イオンがマトリックスに取り込まれて全体に協調してフォノン振動数を僅かに変化させるか、あるいはかなり局在的になって局在モードをもつようになるかを見極める必要がある。いずれにしても、ドーパントが不純物的な実体としてフォノ

ンの局在準位を作るか、換算質量を介して格子振動を変化させるかの目安はすでに成書で説明されている²²⁾。残念ながらこのような観点から特定の機能をもつ酸化物が概観されたことはない。本研究を端緒として新しい物質設計指針を編み出すことが必要であり、これには物質合成と第一原理計算(電子構造とフォノン構造)のコラボレーションが必要である。

3. 結 論

小イオンCaをBaサイトに導入したチタン酸バリウム強誘電体単結晶を作製し、誘電特性などの基礎物性を調べた。単結晶を用いた測定を通して、巨大な電気誘起歪効果・量子臨界現象といった興味深い新現象が発見された。Ca置換によって T_c がほとんど変化しないことが単結晶を用いて再確認されたことが興味深い。高温の常誘電体相から低温の強誘電体への相転移温度が変わらないことは両相の自由エネルギーがCa置換によって同程度変化することを示す。しかしながら、この新結晶の性質を深く理解するためには、まだ多くの実験と理論両面からの研究が必要不可欠である。

第一原理の計算について、東大物理の小杉太一氏、常行真司教授の協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) G. Shirane and K. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **7**, 333 (1952)
- 2) G. Shirane, K. Suzuki, and A. Takeda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **7**, 12 (1952)
- 3) G. Shirane and A. Takeda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **7**, 5 (1952)
- 4) E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **8**, 615 (1953)
- 5) B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, **55**, 239 (1955)
- 6) D. Fu, M. Itoh, S. Koshihara, T. Kosugi, and S. Tsuneyuki, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 227601 (2008)
- 7) D. Fu, M. Itoh, and S. Koshihara, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 012904 (2008)
- 8) T. Mitsui and W.B. Westphal, *Phys. Rev.*, **124**, 1354 (1961)
- 9) R.C. DeVries and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**, 142 (1955)
- 10) Ch. Kuper, R. Pankrath, and H. Hesse, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **5**, 301 (1997)
- 11) 符 徳勝, 伊藤 満, 腰原伸也, 固体物理, Vol.43, No.9, p.45 (2008)
- 12) Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, and M. Wakihara, *Solid State Commun.*, **86**, 689 (1993)
- 13) R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 1751 (1976)
- 14) G.A. Smolenskii, A.V. Sotnikov, P.P. Syrnikov, N.K. Yushin, *Izv. Akad. SSSR, Ser. Fiz.*, **49**, 247 (1985)
- 15) D. Fu, M. Endo, H. Taniguchi, T. Taniyama, and M. Itoh, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 252907 (2007)
- 16) D. Fu, M. Endo, H. Taniguchi, T. Taniyama, S. Koshihara, and M. Itoh, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 172905 (2008)
- 17) J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 2289 (1984)
- 18) Y. Inaguma, Y. Matsui, Y.-J. Shan, M. Itoh, and T. Nakamura, *Solid State Ionics*, **79**, 91 (1995)
- 19) Y.-J. Shan, Y. Inaguma, and M. Itoh, *Solid State Ionics*, **79**, 245 (1995)
- 20) Y. Inaguma, Y. Matsui, J.-D. Yu, Y.-J. Shan, T. Nakamura, and M. Itoh, *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 843 (1997)
- 21) T. Katsumata, Y. Inaguma, M. Itoh, and K. Kawamura, *Chem. Mat.*, **14**, 3930 (2002)
- 22) 戸田盛和, 振動論, 培風館 (1968)
- 17) G. Song, C. Chen, X. Qu, D. Miyoshi, J. Ren, and N. Sugimoto, *Adv. Mater.*, **20**, 706 (2008)
- 18) H.-Q. Yu, D. Miyoshi, and N. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15461 (2006)
- 19) D. Miyoshi, M. Inoue, and N. Sugimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7716 (2006)
- 20) D. Miyoshi, H. Karimata, Z.-M. Wang, K. Koumoto, and N. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5919 (2007)
- 21) S.M. Elbashir, J. Harborth, W. Lendekel, A. Yalcin, K. Weber, and T. Tuschl, *Nature*, **411**, 494 (2001)
- 22) W. Winkler, A. Nahvi, R.R. Breaker, *Nature*, **419**, 952 (2002)
- 23) T. Yamauchi, D. Miyoshi, T. Kubodera, M. Ban, A. Nishimura, and N. Sugimoto, *Chem. Bio. Chem.*, **9**, 1040 (2008)
- 24) T. Ohmichi, M. Kuwahara, N. Sasaki, M. Hasegawa, T. Nishikata, H. Sawai, and N. Sugimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6682 (2005)

27 ページより続く