

## 10. 六方晶型チタン酸バリウムの中間相の空間群決定、及び双晶の挙動

山本 泰三

### 1. 序論

六方晶型チタン酸バリウム ( $h\text{-BaTiO}_3$ ) は、チタン酸バリウムの二種類の多形のうちのひとつである。1985年に低温で強誘電性をもつことが発見され<sup>1)</sup>、以後その興味深い性質が次第に明らかにされつつある。室温相の結晶構造は、空間群  $P6_3/mmc$  である。面共有型の酸素八面体をもつことがペロブスカイト型  $\text{BaTiO}_3$  との結晶構造の違いを最も端的に示す (fig. 1)<sup>2)</sup>。  $T_c=74\text{K}$  及び  $T_o=222\text{K}$  で相転移を起こし、強誘電性は  $T_c$  以下で現れる (fig. 2)。  $T_o$  転移は、偏光顕微鏡による双晶の発生の観察<sup>3)</sup> などから、結晶系の変化を伴う構造相転移であることがわかっており、また、二次転移であると考えられている。本研究においては、  $h\text{-BaTiO}_3$  の低温物性を明らかにするために、次の三つの実験を行った。① X線振動写真法による中間相 ( $T_c < T < T_o$ ) の空間群の決定、② 電場及び応力下における双晶の挙動の観察、③ 低温相における双晶の挙動の観察。

### 2. 実験及び実験結果

①  $h\text{-BaTiO}_3$  は、  $T_o$  以下で、ortho-hexagonal 単位胞を採用したときの  $b$  軸方向に単位胞が縮むが、それとともに双晶が発生するために、X線回折実験によって中間相の構造を解析するには困難があった (fig. 3)。このため、本実験では、  $b$  軸方向に圧縮応力を印加することによって単分域化した試料を用い、X線振動写真法によって構造を解析した (fig. 4)。その結果、  $\{(h, k, l): h+k=2n\}$ 、  $\{(h, 0, l): h=2n\}$ 、  $\{(0, 0, l): l=2n\}$  の三つの消滅則が見いだされた。これから、中間相の空間群は、一意的に斜方晶  $D_2^5\text{-}C222_1$  と決定された<sup>4)</sup>。

② ①の実験結果から、中間相で発生する双晶の種類は、六種類 (これらを  $I\alpha$ ,  $I\beta$ ,  $II\alpha$ ,  $II\beta$ ,  $III\alpha$ ,  $III\beta$ ) とすることが判明した (fig. 5)。  $I\alpha$  と  $I\beta$  のようなものは、互いに鏡像関係にある、いわゆる enantiomorphic 双晶であり、通常の偏光顕微鏡を用いてはこれらを区別して観察できないが、試料に一軸性の応力と DC 電場を同時に印加すると、双晶間で互いに転換が起こる結果、区別して観察できるようになる。本実験では、試料に部分的に Ag ペーストを塗布し、それとの熱膨張の差を利用して応力を発生させ、実際にこのような双晶の挙動を観察した。

③ この実験で用いた試料は、中間相で、たまたま二種類の双晶のみが発生することが観察された。  $78\text{K} (>T_c)$  から冷却してゆくと、消光位が  $55\text{K} \sim 65\text{K}$  でそれぞれ連続的に変化し、  $6\text{K}$  においては、  $T > T_c$  での消光位から、約  $25^\circ \sim 28^\circ$  移動した (fig. 6)。昇温、降温による履歴はほとんど見られなかった。

### 3. 考察

① 室温相  $P6_3/mmc$  から中間相  $C222_1$  への対称性の低下は、  $\text{Ti}_2\text{O}_9$  面共有酸素八面体中の二つの Ti イオンの、  $a$  軸方向に沿っての互い違いのシフトを仮定すると、わかりやすく説明することができる。シフトの仕方には、もう一つ、変位の向きが逆の場合も考えられるが、この二種類がちょうど enantiomorphic 双晶に対応する。

② field cooling の誘電率に及ぼす影響を調べたところ、常誘電相である中間相において、field cooling を行わないときよりも誘電率が增大するという奇妙な現象が観察されている (fig. 2)。これは、field cooling によって中間相で双晶の再配列が起こり、その結果各分域で圧電効果による歪が起こりやすくなることが原因であると考えられる。

③  $55\text{K} \sim 65\text{K}$  でみられる消光位の移動 (光学的弾性軸の向きの回転) は、結晶格子の歪と関係しているものと考えられ、結晶系の変化を強く示唆する。対称性はおそらく単斜晶以下に低下しているものと考えられる。光学的弾性軸の向きの回転が  $20^\circ$  以上と非常に大きいのが注目される。

### References

- 1) E. Sawaguchi, Y. Akishige and M. Kobayashi, Proc. 6th. Int. Meet. Ferroelectricity, (Kobe, 1985). Jpn. J. Appl. Phys. 24 (Suppl. 2) (1985) 252
- 2) H. T. Evans, Jr. and R. D. Burbank, J. Chem. Phys. 16 (1948) 634
- 3) Y. Akishige, N. Yokozeki, M. Kobayashi and E. Sawaguchi, Solid State Commun. 60 (1986) 445
- 4) T. Yamamoto, Y. Akishige and E. Sawaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 3665

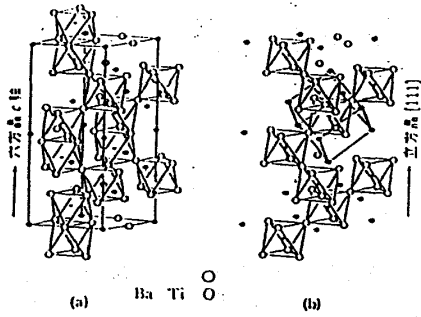


fig. 1 (a)六方晶型BaTiO<sub>3</sub>と、(b)ペロブスカイト型BaTiO<sub>3</sub>との構造の比較(ref.2).

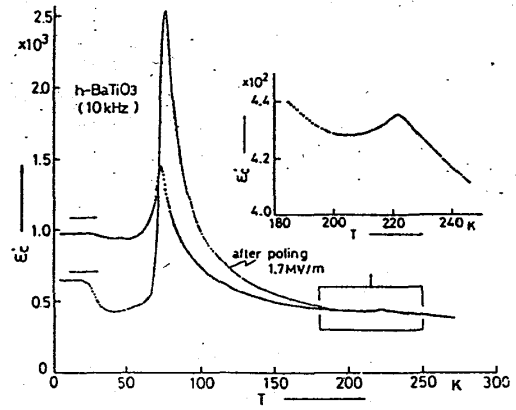


fig. 2 h-BaTiO<sub>3</sub>の誘電率.

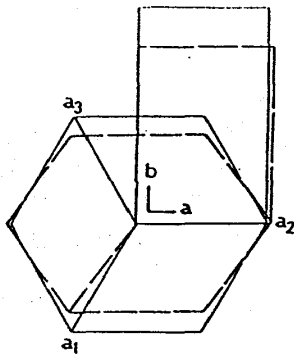


fig. 3 222K転移に伴うユニットセルの変化.  
実線：室温相、点線：中間相.

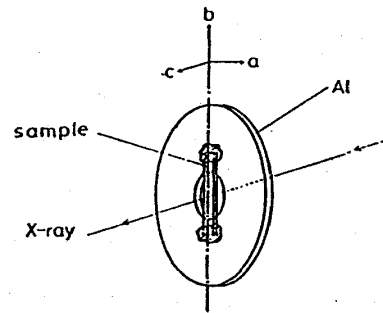


fig. 4 試料を単分域化するために用いた装置(ref.4).

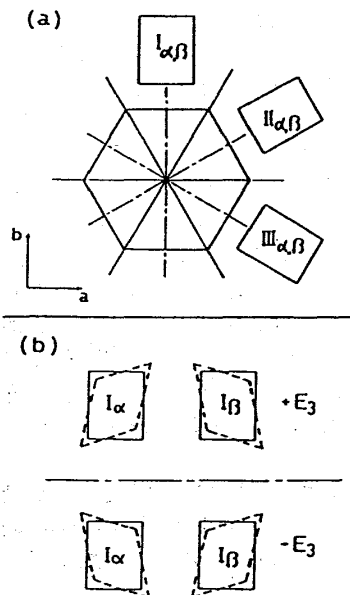


fig. 5 (a)中間相で発生する六種類の双晶.  
α、βは、enantiomorphic双晶を表す.  
(b)電場E<sub>3</sub>によって結晶格子に生ずる歪.

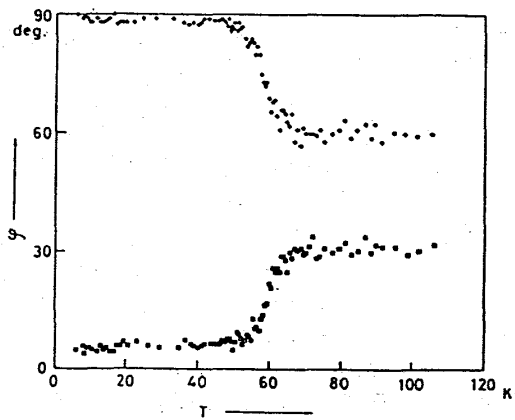


fig. 6 偏光顕微鏡により観察された消光位の移動.  
φは、クロスニコルの方角を結晶に対して  
回転させたときの角度.