

21. ESRによる六方晶 BaTiO₃ の相転移の研究

新井久夫

六方晶 BaTiO₃ (h-BaTiO₃) は以前からその存在は知られてはいたが、ペロブスカイト型の BaTiO₃ と比較すると、その物性研究はほとんどなされていなかっただと言える。しかし最近になり h-BaTiO₃ が強誘電性相転移を起こすことが明らかとなり、さらにラマン散乱などの光学的な測定もなされて、ようやくその研究も端緒についたようである。これまでの研究により、h-BaTiO₃ の室温での空間群は D_{6h}^4 ($P6_3/mmc$) で、222 K において構造相転移を起こし、74 K で強誘電性相転移を起こすことが報告されている。そこで今回は、h-BaTiO₃ の 222 K の相転移に関しての微視的な情報を得るため、常磁性イオン Fe³⁺ をドーピングした単結晶を用いて ESR の測定を行った。

実験結果は Fig.1 のようになった。この共鳴磁場の角度依存性を解析するため、Fe³⁺ が Ti サイトに入るとして次のようなスピンハミルトニアンを導入した。

$$\mathcal{H} = g\beta H \cdot S + D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + \frac{1}{6}A[S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5}S(S+1)(3S(S+1)-1)]$$

これを解き、実験値に最小二乗法で fitting させることによりパラメータを求めると、 $D \simeq -0.06$ cm⁻¹、 $A \simeq 0.006$ cm⁻¹ 程度になった。この値はペロブスカイト型の BaTiO₃ の斜方晶における D、A の値と同程度である。また、室温相の AB 面で縮退していたラインが Fig.2 のように中間相では互いに 60° づつ位相が異なった 3 本のラインに分裂した。これは中間相で生じる双晶構造を反映したものであると考えられる。さらにスーパーポジションモデルを適用することにより、ドーピングされた Fe³⁺ は酸素八面体中の Ti⁴⁺ の位置から C 軸方向に約 0.1 Å ほど離れた所に位置していると推定された。最後に、222 K での相転移が 2 次であるという報告より、この相転移に関して群論の手法を用い中間相の空間群を予測したところ、 D_{3d}^5 , C_{2v}^2 , C_{2v}^1 が中間相として可能な空間群であるという結論を得た。そこで、このような空間群のそれぞれの対称操作と ESR との結果とを総合し、可能性の高いイオン変位に対しスーパーポジションモデルを適用することにより得られた結晶場のパラメータと実験から得られた値とを比較し議論する。

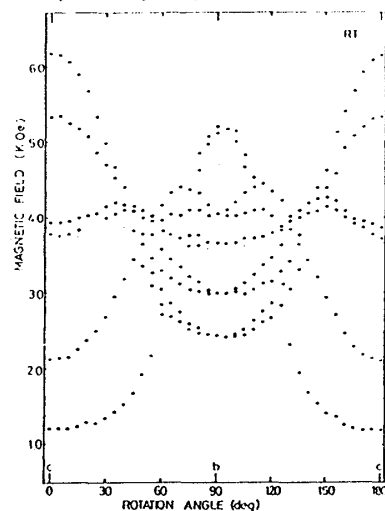


Fig. 1

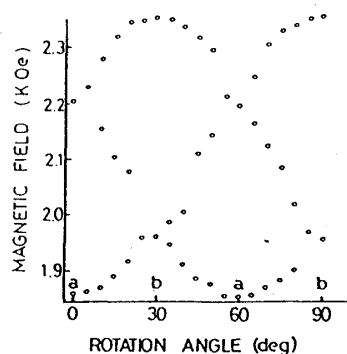


Fig. 2