


 解説

新規チタン酸バリウム系強誘電体

秋重幸邦

(受取日：2006年6月10日，受理日：2006年7月5日)

New Ferroelectrics in Barium Titanate System

Yukikuni Akishige

(Received June 10, 2006; Accepted July 5, 2006)

Barium titanate single crystals doped with KF ($\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ with $x \leq 0.1$) have been successfully grown; the ferroelectric Curie temperature T_C decreases with increasing x . Moreover, the crystal with $x=0.1$ has a large dielectric constant of $\epsilon' = 1200$ and has a large piezoelectric constant of $d_{33} = 300 \text{ pC N}^{-1}$ at room temperature. On the other hand, in barium dititanate (BaTi_2O_5) single crystals, a spontaneous polarization of $7 \mu\text{C cm}^{-2}$ has been observed at room temperature. The ϵ' measured at 1 MHz reaches very large value of approximately 30000 at the ferroelectric Curie temperature of $T_C = 750 \text{ K}$, while the dielectric loss $\tan\delta$ remains small at values below 0.1 at around T_C . These dielectric, thermal and structural properties of the single crystals are described in detail.

1. はじめに

チタン酸バリウム BaTiO_3 は強誘電体の代表的物質であり、コンデンサー材料、圧電材料、電気光学結晶などとして広く産業界で利用されている。このペロブスカイト構造のチタン酸バリウムは、 $T_C = 400 \text{ K}$ 付近で強誘電相転移を起こし、立方晶から室温の正方晶へと結晶構造が変化する。 BaTiO_3 には多形として六方晶の結晶も存在する。立方晶 BaTiO_3 では、頂点を共有した TiO_6 酸素八面体の連結で三次元構造の骨格が作られているのに対して、六方晶 BaTiO_3 では面を共有した酸素八面体も存在する。六方晶 BaTiO_3 においても、低温の $T_C = 74 \text{ K}$ 以下で、強誘電性が六方晶の c -軸方向に出現する。^{1,2)}

六方晶と立方晶の両チタン酸バリウムの物性を比較しようとした時に、強誘電体の代表的物質である立方晶チタン酸バリウムに関して膨大な論文が発表されているにもかかわらず、低温物性に関してはデータが極端に少ないことに気づいた。

低温では、複雑なドメインが入ることや応用的関心が低いことがデータの少なさの原因と思われる。高純度チタン酸バリウム単結晶が育成され、³⁾ 光学結晶として市販されている昨今であるので、低温での立方晶チタン酸バリウムの強誘電特性を調べ直そうと実験を開始した。初期的研究から、トップシード法 (Top Seeded Solution Growth, TSSG) で育成された単結晶 (Linz 結晶とも呼ばれる) には、低温の 100 K 付近にダイポールガラス転移があることが分かった。^{4,5)} また、最も重要な強誘電転移温度 T_C が、フッ化カリウム (KF) をフラックスにして育成した単結晶 (Remeika 結晶とも呼ばれる) では高々 390 K 程度であるのに対し、TSSG 結晶では 400 K 以上でばらつくなど腑に落ちない点が見えてきた。⁶⁾ KF フラックス法ではフラックスのカリウムやフッ素が混入するため転移温度が下がると言われているが、どの程度物性や転移温度に影響するのか詳しく調べられていなかった。また、TSSG 結晶は TiO_2 リッチ溶液からの育成であるので、チタンリッチな結晶 (Ba 欠損結晶) ができている可能性もあ

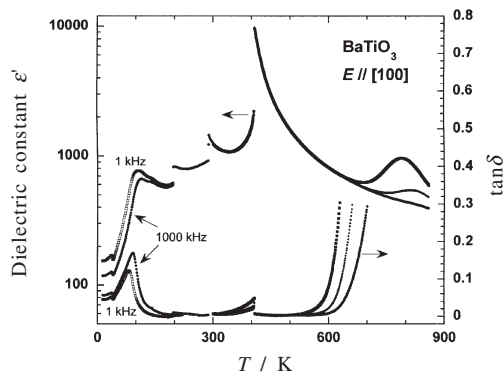


Fig.1 Temperature dependence of the dielectric constant ϵ' and the dielectric loss $\tan\delta$ on a BaTiO_3 single crystal grown by a self-flux method. The electric field E is along the cubic [100] direction; measurement frequencies at temperatures above 300 K are ■: 75 kHz, ◆: 300 kHz, ●: 1000 kHz.

る。これらのことを明らかにするには、同じ条件で育成した結晶について、その組成を評価し、物性を調べることが重要であると判断した。

上記の点を考慮しつつ、著者は、Ba-Ti 系酸化物の単結晶を育成し、その物性を明らかにしていく地道な研究を開始した。そうした中、KF 添加の単結晶 ($\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_{3-x}\text{F}_x$) において、 $x=0.1$ の時、室温での圧電定数 d_{33} が 300 pC N^{-1} と大きな値を持つことを見出した。⁷⁾ また、 BaTiO_3 とは組成の異なる BaTi_2O_5 単結晶において、誘電率が 30000 にも達する強誘電相転移が 750 K 付近で出現することを見出した。⁸⁻¹⁰⁾ 応用的にも興味深く思われるので、 BaTiO_3 と比較しつつ、これら新規チタン酸バリウム系強誘電体の物性を紹介したい。

2. BaTiO_3 単結晶の誘電特性

有名な Rase と Roy¹¹⁾ の BaO-TiO₂ 系相図からわかるように、BaO と TiO₂ を 1:1 に混ぜ合わせ、調和熔融条件で育成すると、高温安定相の六方晶チタン酸バリウムができてしまう。立方晶チタン酸バリウム単結を得るためには、立方晶-六方晶転移が起こる 1733 K 以下の温度での育成が必須であり、フッ化カリウム (KF) などの溶剤を用いるか、酸化チタンを過剰にした溶液からの育成が行われている (セルフフラックス法)。市販の TSSG 結晶は、TiO₂ が約 65 % のチタンリッチ溶液からの育成である。

Fig.1 に、セルフフラックス法で育成した立方晶チタン酸バリウムの (100) 板の誘電特性を示す。¹⁰⁾ 温度の上昇に伴い、200 K、280 K、400 K 付近で相転移を起こし、結晶系が菱面体→斜方晶→正方晶→立方晶へと変化する。各相転移点で 1 次転移特有の鋭い飛びが見られる。また、600 K 以上の高

温では、誘電損 $\tan\delta$ が增大するため、誘電率も見かけ上大きくなっている。

低温での誘電特性を詳しく見ると、菱面体内の 100 K 付近に誘電率が 1000 から 2000 に達するブロードな山があり、周波数の増加とともに山の温度は高温側に移動する。この緩和型の低温誘電異常は、次のような主に三つの性質を持つ。^{4,5)} ① KF フラックス法で育成した純度の悪い結晶には見られず、TSSG 結晶やセルフフラックス法で育成した純度の良い結晶に見られる。⁴⁾ ② 電場中冷却処理 (ポーリング) によって、(100) 板では分散が消失するのに対し、(111) 板では逆に分散が鋭く大きくなる。すなわち、菱面体内の (111) 方向に電場をかけ単分域にした試料の方が分散は大きくなる。⁵⁾ このことから推察すると、低温分散の起源を強誘電分域壁の運動とするには無理がある。③ 測定周波数 f の対数と誘電損 $\tan\delta$ がピークとなる温度 T_{max} の逆数との関係 ($\log f$ 対 $1/T_{\text{max}}$) は、単純な活性化型というより Vogel-Fulcher 則、 $f=f_0 \exp[-E/(T_{\text{max}}-T_0)]$ 、の方がよくフィットできる。また、誘電分散への静水圧 p の効果を調べると、⁵⁾ 圧力 p が 60、120、150 MPa へと増加するにつれて、凍結温度 T_0 は 74 K、78 K、82 K と上昇する。この T_0 の圧力依存は、ガラス転移などで見られる傾向と同じである。Ba などの格子欠陥に起因した何らかの局所双極子が存在し、その運動が T_0 で凍結し、ダイポールガラス状態となる時に、低温誘電分散が現れると考えられる。

3. BaTiO_3 単結晶の相転移温度 T_C

チタン酸バリウム単結晶を育成するもう一つの方法であるフッ化カリウム (KF) を溶剤 (フラックス) とした単結晶育成を行い、KF の混入の影響について調べてみた。⁶⁾ BaO、TiO₂、KF の仕込み量を変えることで、KF 添加量の異なる単結晶 ($\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_{3-x}\text{F}_x$) を作製した。組成は EPMA で分析した。BaO と TiO₂ を 1:1 に仕込んだ場合でも溶剤の KF が $x=0.01$ 程度混入する。更に 1:2 では、 $x=0.1$ と大量の KF が混入することが分かった。⁷⁾ 溶液中に Ba が不足すると、溶剤の KF が BaTiO_3 結晶中に混入しやすくなるのであろう。

Fig.2 に、組成が $x=0.01$ と $x=0.1$ の単結晶の [100] 方向の誘電率の温度依存を示す。組成 $x=0.1$ の単結晶では、転移温度 T_C が 35 °C まで低下し、室温付近での誘電率が、12000 近くまで大きくなる。⁷⁾ 一方、誘電損失 $\tan\delta$ は 0.01 程度と小さくコンデンサーとしては有望である。転移をブロード化してリラクサーにできれば応用の可能性が更に広がる。圧電定数 d_{33} も 20 °C で 300 pC N^{-1} と大きく、 BaTiO_3 の 5 倍、市販されている PZT の 1.5 倍くらい大きさである。

KF 添加単結晶の転移温度 T_C と EPMA で分析した K 濃度の平均値 x との関係を図 3 に黒丸で示す。⁶⁾ ばらつきが大きい、K イオンの混入に従って転移温度が低下していくこと

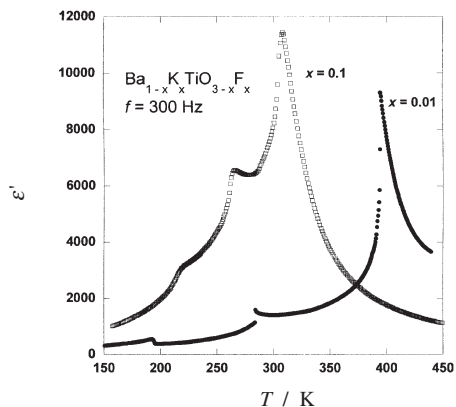


Fig.2 Temperature dependence of the dielectric constant on $Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x$ single crystals with $x = 0.01$ and $x = 0.1$. The electric field E is along the cubic $[100]$ direction; the measurement frequency is 300 Hz.

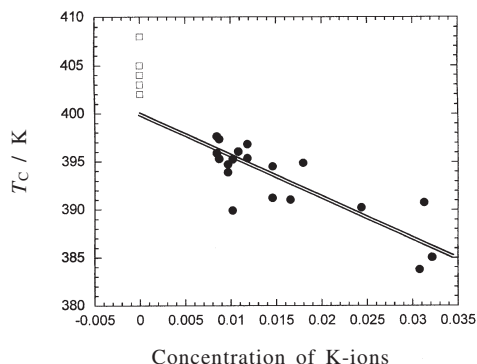


Fig.3 Relation of the Curie temperature T_C and the concentration of K ions in $Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x$ single crystals grown by a KF flux method (●). T_C for single crystals grown by a TSSG method are also shown by plots (□) at $x = 0$.

が分かる。K イオンの濃度ゼロまで直線近似で外挿して求めた T_C は 400 K である。同じグラフ上に、TSSG 法で育成された単結晶試料の T_C を $x = 0$ のところにプロットすると、402 K から 408 K 付近でばらついている。なぜ、外挿点である 400 K でなく、400 K より高い温度でばらつくのか疑問である。TSSG 結晶には転移温度を左右する別のパラメータが隠されているように見える。従来、転移温度の高い試料は良質といわれてきた。今回の KF フラックス結晶の結果が示すように、K イオンの混入は確かに転移温度の低下をもたらすので、KF フラックス結晶においては、転移温度の高い試料の方が K の混入の少ない結晶と言える。しかし、TSSG 法の結

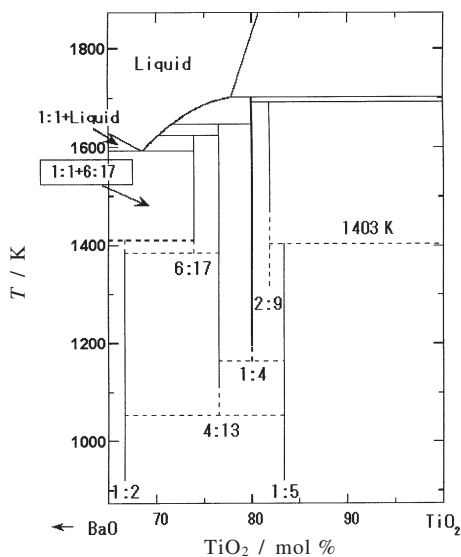


Fig.4 Phase diagram of the BaO-TiO₂ system (Ritter *et al.*, 1986). The numbers of 1:1, 1:2, 6:17, 4:13, 1:4, 2:9 and 1:5 in the figure represent BaTiO₃, BaTi₂O₅, Ba₆Ti₁₇O₄₀, Ba₄Ti₁₃O₃₀, BaTi₄O₉, Ba₂Ti₉O₂₀ and BaTi₅O₁₁, respectively.

晶では、純度と関係ないところで T_C の上昇がありそうに見える。

4. 新規強誘電体 BaTi₂O₅ の発見

BaTi₂O₅ 単結晶は 1951 年の Statton の論文¹²⁾に登場する。彼は、TiO₂ が 68% の組成で熔融し急冷することで、BaTi₂O₅ の針状結晶を得ている。Rase と Roy¹¹⁾による相図では、BaO と TiO₂ の 1 対 2 組成のところに、BaTi₂O₅ が高温の 1595 K まで安定して存在している。しかし、その後の研究により、BaTi₂O₅ は約 1423 K 以上で別の物質に分解することが明らかにされた。**Fig.4** に、1986 年に Ritter ら¹³⁾によって決められた BaO-TiO₂ 系相図を示す。この相図からも分かるように、BaTi₂O₅ は 1423 K 以上で BaTiO₃ と Ba₆Ti₁₇O₄₀ に分解し、さらに高温の 1595 K 付近で溶解し始める。従って、この相図を見る限り、1 対 2 組成を熔融しても大きな単結晶を得ることは困難のように思われる。我々は、Statton と同じ急冷法で、**Fig.5** に示した 1 × 1 × 5 mm³ 程度の b 軸に長い針状結晶を得た。^{9,10)} 時を同じくして、東北大の後藤グループ¹⁴⁾からは、フローティングゾーン (FZ) 炉を用いて、棒状多結晶が育成され、誘電率などの物性測定がなされた。1 対 2 組成から、FZ 炉で単結晶が育成できるとなると、**Fig.4** の 1 対 2 組成付近の相図は、雰囲気などの微妙な違いで変化するのかもしれない。相図については、今後、更なる研究の発展が望まれる。

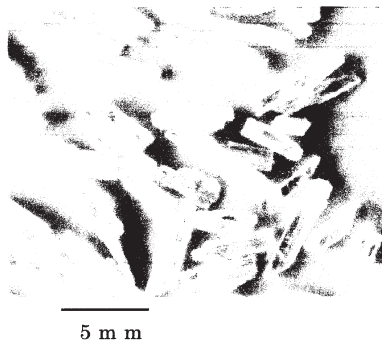


Fig.5 Photograph of BaTi₂O₅ single crystals: needle-like shape and long along the *b*-axis. The dimension is approximately 1 × 1 × 5 mm³.

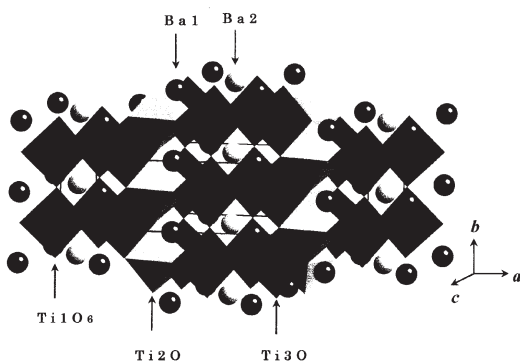


Fig.6 Crystal structure of BaTi₂O₅. There are 3 kinds of oxygen octahedra (Ti1O₆, Ti2O₆, Ti3O₆) and 2 kinds of Ba ion (Ba1, Ba2). Three octahedra connect each other with their apexes and edges.

BaTi₂O₅の結晶構造は1956年にHarrison¹⁵⁾によって調べられており、室温で、単斜晶 ($a = 16.892 \text{ \AA}$, $b = 3.930 \text{ \AA}$, $c = 9.410 \text{ \AA}$, $\beta = 103.03^\circ$), 空間群 $C2/m$ と求められている。中心対称性のある空間群であり、強誘電性は現れないはずであった。**Fig.6**に、BaTi₂O₅の結晶構造を示す。2種類のBaイオン (Ba1, Ba2) と3種類の酸素八面体 (Ti1O₆, Ti2O₆, Ti3O₆) から構成され、それぞれの酸素八面体は頂点及び稜で連結している。Ti1O₆, Ti2O₆, Ti3O₆は、それぞれ1個、6個、3個の稜共有を持つ。酸素八面体の頂点共有からだけから成るABO₃ペロブスカイト構造と比較すると、やや複雑である。ペロブスカイト構造の単位胞の大きさを a_0 ($\sim 4 \text{ \AA}$) とすると、BaTi₂O₅の単位胞は、おおよそ $a \sim \sqrt{17} a_0$, $b \sim a_0$, $c \sim \sqrt{5} a_0$ の大きさであり、それぞれペロブスカイト構造の [140], [001], [210] 方向に対応する。この単位胞にBaTi₂O₅が6単位入る ($Z=6$)。

この単結晶の誘電特性を詳細に調べたところ、**Fig.7**に示

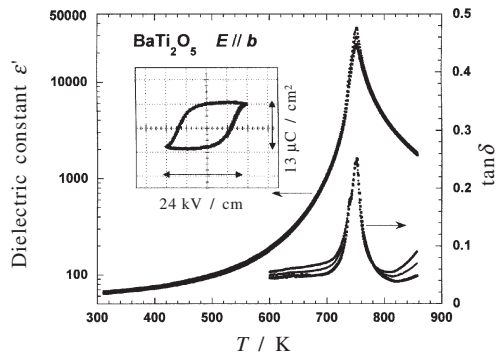


Fig.7 Temperature dependence of the dielectric constant ϵ' and the dielectric loss $\tan \delta$ on a BaTi₂O₅ single crystal. The electric field E is along the *b*-axis; measurement frequencies are ■: 75 kHz, ◆: 300 kHz, ●: 1000 kHz. Inset shows the D - E hysteresis loop at room temperature.

すように、750 K付近に*b*軸方向の誘電率が30000にも達する大きな誘電異常を見出した。^{9,10)} この誘電率の大きさは、BaTiO₃が*T_c*で10000ぐらいであるのと比較すると (**Fig.1**), 3倍近く大きい。室温での*DE*履歴曲線の測定から、*b*軸方向に約7 $\mu\text{C cm}^{-2}$ の自発分極を持つ強誘電体であることが分かった (**Fig.7**)。⁹⁾ この自発分極の大きさは、BaTiO₃の約3分の1程度と小さい。分極が*b*軸方向に現れることから、室温での結晶構造は、中心対称性のない空間群 $C2$ と変更された。⁹⁾ 一方、誘電損失 $\tan \delta$ は、高温の600 ~ 900 K付近でも0.1以下と小さく (**Fig.7**), 600 K以上で $\tan \delta$ が発散的に大きくなるBaTiO₃とは大違いである (**Fig.1**)。従って、BaTi₂O₅は高温用のコンデンサーなどの電子材料としても有望である。

単結晶を用いた光散乱実験が、Hushurら^{16,17)}によって行われ、*T_c*付近でセントラルモードの増大が見られることやソフトモードが見出されなかったことから、この相転移のメカニズムが、変位型というより秩序・無秩序型に近いことが指摘された。また、Waghmareら¹⁸⁾は、第一原理計算によってBaTi₂O₅の圧電定数の値を計算し、その値がPbTiO₃と同程度であることを明らかにした。従って、BaTi₂O₅は、高温用コンデンサー材料ばかりでなく、鉛フリーな圧電材料としても有望である。

5. BaTi₂O₅の結晶構造と相転移

強誘電性の起源を調べる目的で、単結晶X線回折による室温での結晶構造解析がなされた。^{19,20)} Harrisonの空間群 $C2/m$ を出発点として、*b*軸方向に自発分極の発生する空間群 $C2$ への変更に伴う、構造の最適化である。**Fig.8**に、Kimuraら¹⁹⁾によって求められた構造解析の結果を示す。詳しくは、この論文を見てもらうとして、強誘電性の発生にか

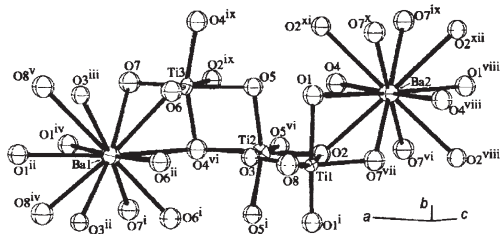


Fig.8 Crystal structure of BaTi₂O₅ (Kimura *et al.*, 2003).

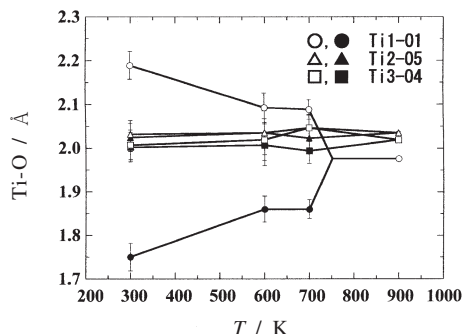


Fig.9 Temperature dependence of the bond lengths of Ti1-O1, Ti2-O5 and Ti3-O4 in three kinds of TiO₆ octahedra.

かわる特徴的な部分だけを記述する。中心対称のある空間群 $C2/m$ では、原子は、配位座標 (x, y, z) の $y=0$ または $1/2$ に位置するが、 b 軸方向に極性をもつ空間群 $C2$ では、原子は $y=0$ または $1/2$ から僅かにずれてくる。Ba1 の y 座標を基準にすると ($y=0.000$ とする), Ba2 は $y=+0.002$, Ti2 は $+0.012$, Ti3 は $+0.009$, 酸素の O1 ~ O8 は $+0.009 \sim +0.021$ と全て正方向に変位している。これに対して、Ti1 だけが反対の負方向に -0.031 だけ変位する。従って、Ti2-O5 のボンド長が 2.025 \AA と 2.028 \AA , Ti3-O4 のボンド長が 1.983 \AA と 2.018 \AA とほぼ等しいのに対して、Ti1-O1 のボンド長は 1.765 \AA と 2.171 \AA と極端に違っている。この TiO₆ の変位の仕方は、BaTiO₃ の強誘電性を導くスレーターモード (チタンと配位酸素の反位相変位) と同じである。

高温相 ($T > T_C$) での粉末中性子回折実験により、高温相の原子座標が、中心対称のない空間群 $C2/m$ として、求められた。²⁰⁾ また、強誘電相においても高精度の粉末中性子回折実験が行われ、三種の酸素八面体のボンド長の温度変化が調べられた。²²⁾ Fig.9 に示すように、Ti1-O1 のボンド長が Ti2-O5 や Ti3-O4 のボンド長に比べ大きく変化している。従って、三つある TiO₆ 酸素八面体の内、TiO₆ の格子変位がこの物質の強誘電性を主に担っているようである。このことは、自発分極が BaTiO₃ と比べて 3 分の 1 程度の大きさであること

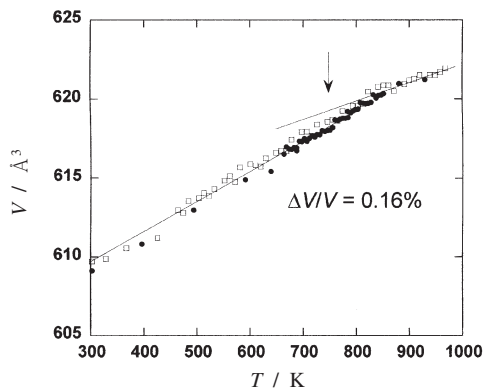


Fig.10 Temperature dependence of the unit-cell volume of BaTi₂O₅; ●: on heating, □: on cooling.

とも対応しそうである。

6. BaTi₂O₅ の相転移における熱異常

単胞の体積 V の温度依存性を Fig.10 に示す。²⁰⁾ これは、単結晶試料の粉末 X 線回折パターンからリートベルト法で格子定数を求め、それから導いた単胞の体積である。 $T_C = 750 \text{ K}$ 付近の相転移に対応して、僅かな変化が見られる。体積膨張率は、 T_C 以下の 500 K で $34.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, T_C 以上の 900 K で $17.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と求まる。それぞれの直線を外挿すると、 T_C で $\Delta V/V = 0.16 \%$ の飛びが見られる。BaTiO₃ の T_C での体積変化が $\Delta V/V = -0.06 \%$ であったことを考えると、符号が逆である。BaTiO₃ では、常誘電相から強誘電相へ移る時に体積が僅かに増加したのに対して、BaTi₂O₅ では体積が減少している。一次転移における Clausius-Clapeyron の関係 $dp/dT_C = \Delta H/T_C \Delta V$ から、二次転移における Ehrenfest の関係 $dp/dT_C = \Delta C_p/T_C V \Delta \beta$ からとも言えることであるが、今回の体積の飛び ΔV や熱膨張率の飛び $\Delta \beta$ の符号から判断すると、BaTi₂O₅ の場合、転移温度の圧力係数 dT_C/dp は正となる。Samara²³⁾ の強誘電相転移に関する圧力効果の経験則に従うと、 dT_C/dp の符号は、BaTiO₃ のような変位型では負であり、NaNO₂ のような秩序・無秩序転移では正となる。従って、転移点付近での体積膨張の振る舞いは、二つのチタン酸バリウムにおける強誘電相転移のメカニズムの違いを示唆しているように思える。

AC カロリメーター (真空理工 ACC-1, $300 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$) と緩和型比熱測定装置 (カンタムデザイン社 PPMS, $2 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) を用いて比熱の温度依存性を広い温度域に渡って測定した。Fig.11 に、FZ 法で育成した単結晶試料の比熱の温度依存性を示す。²⁴⁾ AC 法では比熱の相対的な温度による変化を精度良く求めることはできるが、絶対値は求められない。Fig.11 のデータは、 300 K から 800 K の温度域に

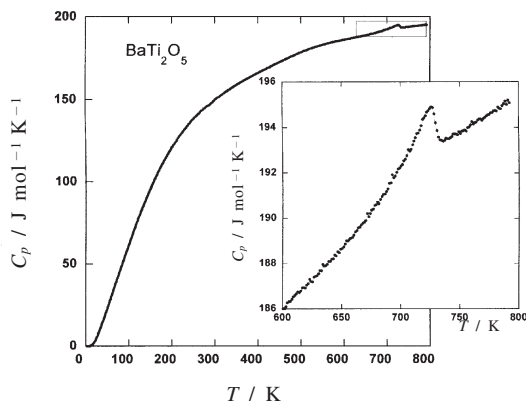


Fig.11 Specific heat C_p of BaTi_2O_5 single crystals, which were grown by a FZ method.

において示差走査熱量測定 (DSC : Differential Scanning Calorimetry) で求めた比熱値に合うように、補正してある。

今回用いた補正法を紹介するため比熱の生データを **Fig.12** に示しておく。AC法で得られた比熱値を300 KでのDSCでの比熱値と合わせ、全温度域 (300 ~ 800 K) で比熱値を比較すると、高温になるに従って、AC法の比熱値が大きくなっていることが分かる。AC法においては、高温になるにつれて試料からの輻射が大きくなり、試料に加えた熱が加熱中および加熱直後に試料から外部に逃げてしまい、比熱値を実際より大きくしている可能性がある。そこで、AC法による比熱値 C_p から温度に比例した一定量を差し引く補正法を試み、 $C_p'(T) = C_p(T) - a(T - 300 \text{ K})$ 、800 KでのDSCの比熱値 C_p' と一致するように温度比例係数 a を求めた。 **Fig.12** に示すように、補正後のAC法比熱はDSCの比熱値をほぼ全温度域で良く再現している。

誘電率がピークとなる温度の $T_C = 726 \text{ K}$ で、比熱にも λ 型の熱異常が現れることが分かった (**Fig.11**)。ベースラインを近似して、転移エンタルピー $\Delta H = 80 \text{ J mol}^{-1}$ と転移エントロピー $\Delta S = 0.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を求めた。転移エントロピーの値は、熱力学の基本式、 $\Delta S = 2\pi P_S^2 C^{-1}$ により、自発分極 P_S とキュリー一定数 C とから大雑把に見積もることができる。 BaTi_2O_5 単結晶での値 $P_S = 7 \mu\text{C cm}^{-2}$ と $C = 1.8 \times 10^5 \text{ K}$ を代入すると、転移エントロピー ΔS は $0.094 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ になるので、今回の比熱測定から求めた結果とほぼ一致する。この BaTi_2O_5 の転移エントロピーの値は、 BaTiO_3 が $\Delta S = 0.52 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であることと比較して、かなり小さい。この小ささは、自発分極 P_S の値が BaTiO_3 で $25 \mu\text{C cm}^{-2}$ であるのに対して BaTi_2O_5 では約 $7 \mu\text{C cm}^{-2}$ と小さいことに対応していると思われる。

Ti1 イオンだけが相転移に寄与する秩序・無秩序転移を仮定して転移エントロピーを求めると、 $\Delta S = (2/3)R \ln 2$ となり、

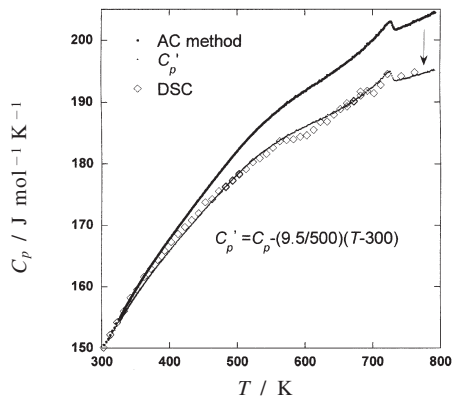


Fig.12 Specific heat C_p of BaTi_2O_5 single crystals, measured using an AC calorimeter and a DSC. The C_p data for the AC calorimeter were corrected with an equation of $C_p' = C_p - 0.019 \times (T - 300 \text{ K})$.

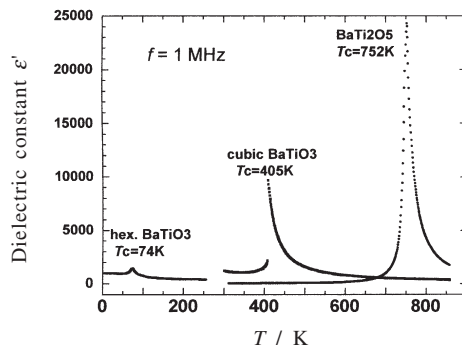


Fig.13 Temperature dependence of the dielectric constants on three Ba-Ti oxides ferroelectrics: hexagonal BaTiO_3 , cubic BaTiO_3 and BaTi_2O_5 .

$3.84 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と計算できる。²⁴⁾ この値は、実験値の $0.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と比べて一桁以上大きい。AC カロリメーターでは、一次転移における潜熱に対応した熱異常を正確に求めることができないので、熱異常が小さく出ているのかもしれない。相転移の機構解明のために、更なる研究の積み重ねが望まれる。

7. おわりに

今回見出された BaTi_2O_5 を含むチタン酸バリウム系強誘電体 (六方晶 BaTiO_3 , 立方晶 BaTiO_3 , BaTi_2O_5) の自発分極軸方向の誘電率の温度依存性を **Fig.13** に、まとめて示しておく。転移温度 T_C の上昇と共に (74 K, 400 K, 750 K と変化する), T_C での誘電率の最大値が大きくなっていくことが分かる。

すでに多くの論文があり、わかりきった物質のように思わ

れがちなチタン酸バリウムであるが、結晶育成法の違いと転移温度の関係一つをとっても、未知なる何かか隠されている気がする。TSSG 結晶にはストイキオメトリーからのずれがあり、それが低温誘電分散や T_C 上昇の原因であるのかもしれない。

Ba-Ti 系酸化物強誘電体に、六方晶BaTiO₃、立方晶BaTiO₃に加え、酸素八面体の連結の仕方に稜共有を持つ第三の物質BaTi₂O₅が新たに加わった。今後、結晶構造を詳しく吟味し、チタンや酸素の電子状態と転移温度との関係など調べていくことは、興味深い。また、応用的にも、新規鉛フリー圧電物質としての可能性があり、セラミックスや薄膜の作製法を開発できれば更なる研究の発展が期待できる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、X線回折では、島根大重松宏武助教授と関西学院大高橋功教授。光散乱実験では筑波大学小島誠治教授、比熱測定では東工大応用セラミックス研究所の阿竹 徹教授に大変お世話になりました。村田学術振興財団、中国電力技術研究財団からは、寄付金を頂きました。感謝いたします。

文 献

- 1) E. Sawaguchi, Y. Akishige, and M. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 480 (1985).
- 2) 秋重幸邦, 小林正和, 沢口悦郎, 固体物理 **21**, 31 (1986); 秋重幸邦, 固体物理 **26**, 471 (1991).
- 3) S. Ajimura, K. Tomomatsu, O. Nakao, A. Kurosaka, H. Tominaga, and O. Fukuda, *J. Opt. Soc. Am.* **B9**, 1609 (1992).
- 4) Y. Akishige, T. Nakanishi, and N. Mori, *Ferroelectrics* **217**, 217 (1998); 秋重幸邦, 固体物理 **35**, 713 (2000).
- 5) Y. Akishige and N. Mori, *J. Korean Phys. Soc.* **35**, S1441 (1999).
- 6) Y. Akishige, T. Michiie, and T. Tsunogae, *Ferroelectrics* **269**, 249 (2002).
- 7) Y. Akishige, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 073704 (2006).
- 8) 深野勝洋, 重松宏武, 松本一郎, 秋重幸邦, 日本物理学会講演概要集57, No.2, Part 4, 816 (2002).
- 9) Y. Akishige, K. Fukano, and H. Shigematsu, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **42**, L946 (2003).
- 10) Y. Akishige, K. Fukano, and H. Shigematsu, *J. Electroceramics* **13**, 561 (2004).
- 11) D. E. Rase and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **38**, 102 (1955); 日本結晶成長学会編「結晶成長ハンドブック」共立出版, 481 (1995).
- 12) W. O. Statton, *J. Chem. Phys.* **19**, 33 (1951).

- 13) J. J. Ritter, R. S. Roth, and J. E. Blendell, *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 155 (1986).
- 14) T. Akashi, H. Iwata, and T. Goto, *Mater. Trans.* **44**, 802 (2003).
- 15) F. W. Harrison, *Acta Cryst.* **9**, 495 (1956).
- 16) A. Hushur, H. Shigematsu, Y. Akishige, and S. Kojima, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **43**, 6825 (2004).
- 17) A. Hushur, H. Shigematsu, Y. Akishige, and S. Kojima, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 112903 (2005).
- 18) U. Waghmare, M. H. F. Sluiter, T. Kimura, T. Goto, and Y. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4917 (2004).
- 19) T. Kimura, T. Goto, H. Yamane, H. Iwata, T. Kajiwara, and T. Akashi, *Acta Cryst.* **C59**, i128 (2003).
- 20) Y. Akishige, H. Shigematsu, A. Kitahara, and I. Takahashi, *J. Korean Phys. Soc.* **46**, 24 (2005).
- 21) M. Yashima, R. Tu, T. Goto, and H. Yamane, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 101909 (2005).
- 22) H. Shigematsu, Y. Akishige, S. Gvasaliya, V. Pomjakushin, S. Lushnikov, and S. Kojima, *Ferroelectrics*, in press.
- 23) G. A. Samara, T. Sakudo, and K. Yoshimitsu, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1767 (1975).
- 24) Y. Akishige, H. Shigematsu, T. Tojo, H. Kawaji, and T. Akate, *Ferroelectrics* **336**, 1 (2006).

要 旨

KF添加のチタン酸バリウム単結晶 (Ba_{1-x}K_xTiO_{3-x}F_x) において、 $x=0.1$ のとき、室温での圧電定数 d_{33} が300 pC N⁻¹と大きな値を持つことを見出した。また、BaTiO₃とは組成の異なるBaTi₂O₅単結晶において、誘電率が30000にも達する誘電異常が $T_C=750$ K付近に存在し、室温で7 μ C cm⁻²の自発分極が出現することを見出した。応用的にも興味深く思われるので、これら新規チタン酸バリウム系強誘電体単結晶の誘電的、熱的、構造的特徴を、BaTiO₃の場合と比較しつつ紹介する。

秋重幸邦 Yukikuni Akishige
 島根大学教育学部自然環境教育講座 教授, Dept. of Natural Science Education, Faculty of Education, Shimane Univ.,
 TEL.&FAX. 0852-32-6305, e-mail: akishige@edu.shimane-u.ac.jp
 研究テーマ：機能性酸化物の創製と物性研究, 低温高压物性, 物理教材開発
 趣味：散歩, 読書