

強誘電体の分域構造

塩崎洋一, 三井利夫*

1. ま え お き

「多結晶体の組織と物性」という特集の一環として上記の表題について執筆することとなり、文献を読んでいるうちに気のついたことであるが、分域構造に対し Megaw¹⁾ や Guinier 等²⁾ の書いたものには domain texture という言葉がみられ、Ubbelohde や Woodward の論文³⁾ には hybrid crystal という言葉が使用されている。一方固体物理学者の書いたものに domain texture という用語はみられないようである。しかし物理学者でもこの特集の他の項目については組織構造という言葉を用いた自然な感じでは使っているのではないと思われる。強誘電体の分域構造という組織構造の特徴は電場を印加するといった簡単な外部からの働きかけでこれを消失させてしまえることである。固体物理学者が domain texture という言葉を使わないのは慣習の問題でもあろうが、一つの理由はこのような他の組織構造にみられない特徴が念頭を去らないためかも知れない。

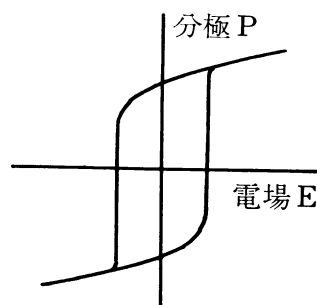
強誘電体の分域構造についての一般的な解説は文献¹⁾ の他に Känzig⁴⁾, Jona と Shirane⁵⁾ の著書にみられ、回折現象に重点をおいた解説としては、小田と田口⁶⁾ のものがある。

以下次節で強誘電体の分域構造が仮説の域を脱するまでの歴史の概略をのべ、3節以下でこの方面の研究の現状の概要をのべることにする。

2. 分域構造の確認されるまで

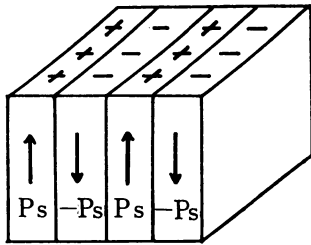
結晶から適当な方位の薄片をきり出し、その両面に電極をはってつくったコンデンサーを Sawyer-Tower 回路⁷⁾ とよばれる巧妙な電気回路に挿入するとブラウン管上に電場 E と分極 P の関係を示す図型がみられる。雲母や水晶のような通常の結晶ではこの関係は直線関係であるが、ロッシェル塩の a 軸に垂直にきった薄片でつくった結晶コンデンサー等では第1図に示すようなヒステレシス曲線がみられる。このような場合結晶は強誘電的であるといい、P が E の一価関数であるような通常の場合結晶は常誘電的であるという。

上記の E を磁場 H にかえ、P を磁化 M にすれば、上記の現象は強磁性体で観測される磁化過程のヒステレシス曲線と同じ現象であり、従って強磁性体の磁区同様に強誘電体も自発的に分極した小領域即ち分域を双晶成分とする双晶構造(分域構造)をしており、かつ結晶の分極の反転は分域境界の移動によっておこるのであろうことは



第1図 強誘電体の示すヒステレシス曲線

* 北海道大学理学部物理学教室



第2図 簡単な分域構造の一例

考えられた。第1図のヒステレシス曲線の立ち上りの部分は負方向に自発分極した分域が正方向の分極を持った分域に転換する過程に相当していると考えられるので、ここで回路に雑音が発生する可能性があるからである。しかし1935年前後の実験では確実な結論を得るにいたらなかった。これらの電気回路を利用しての分極の反転過程の研究は最近より進歩した形で行われ、多くの興味ある結果が得られている。

ロッシェル塩の自発分極は 0°C 附近で極大を示し、上記のように 24°C と -18°C で0となる。1935年にMueller⁹⁾は 30°C から 0°C にロッシェル塩を冷やし、その表面に硫黄、リコポディウム、カーミンの粉の混合物を振りかけると、表面に正の電気分布のある部分と、負の部分とに対して違う色の粉末が附着して縞が出来ることを認め、これにより分域の存在を大体確めた。この方法はより信頼度をました形で最近の分域研究の一方法となっている(5節参照)。

ロッシェル塩は常誘電相でもピエゾ結晶なので、 a 軸にそった自発分極 P_x には変形 y_z が伴う。もし分域構造があれば、結晶中に局部的に符号の違う自発変形 y_z が生ずる筈である。1941年にMiyake¹¹⁾はロッシェル塩によるX線反射を調べて、このような変形の分布がある場合に予期される効果を観測することができた。

個々の結晶についての具体例は5節でのべるが、分域構造は前述のように一種の双晶構造であり、鉱物学或は結晶学の常識からすれば、偏光顕微鏡による観測が最初に考えられる筈の方法である。何故この種の研究が最初に行われなかったかといえば、ロッシェル塩及び KH_2PO_4 といった初期に発見された結晶では、隣り合った分域の光弾性軸の相互関係を考えると(5節参照)偏光顕微鏡による分域構造の研究はあまり望みのないことのように思われたからである。1946年頃チタン酸バリウムの強誘電性が日本とアメリカとロシアで独立に発見されたが、試料は初め磁器の形でしかつくれなかった。5節で詳しくのべるが、この物質は約 120°C 以下で強誘電性を示し、室温相では隣り合った分域の自発分極が互に 90° の角度をなし、各々の光弾性軸も 90° の角度をなす場合も考えられる。従ってこの結晶の強誘電性が発見された当初から単結晶さえできれば分域構造の一部(詳しくは5節参照)は偏光顕微鏡によって観測されるであろうことが多くの人々によって期待されていたようであるが、結局のところ分域構造とその電場による運動の最初の偏光顕微鏡による観測は1947年にKayとRhodes¹²⁾によってなされた。その後数年のうちにソビエト¹³⁾と日本¹⁴⁾で独立にロッシェル塩の分域構造が偏光顕微鏡によって観測出来ることが報じられ、その運動速度等の測定も行われた¹⁵⁾。このようにして強誘電体の分域構造が仮定の域を脱し、ひきつづいて多くの実験的理論的研究が行われるようになった。

なお分域構造とは直接関係のないことであるが強誘電体の組織構造もしくは不均一内部構造という面からみると、最近ソニー研で発見された現象即ち電圧を加えた SbSI (スイ

早くから予想されていた。^{9,10)}第2図に最も簡単な分域構造の一例を示す。

強誘電体として最も古くから知られているのは1920年に発見されたロッシェル塩である。この結晶は 24°C と -18°C の間でだけ強誘電的であり、これ以外の温度領域では常誘電的である。この結晶に分域構造が実在することを証明する方法としては強磁性体に於けるバルクハウゼン効果に対応する現象の有無をしらべることがまず

スで発見された新強誘電体)を偏光顕微鏡でみると電場に垂直な縞模様が観測されること¹⁶⁾は今後の研究の発展の注目される現象の一つである。

3. 分域構造の原因と結晶欠陥としての分域境界

分域構造は結晶の周期構造を乱しているという意味で結晶欠陥の一であり、分域境界は一定の界面エネルギーを持つと考えられる。強磁性体の場合、分域構造は自発磁化のもたらす磁気エネルギーと分域境界のエネルギー等の和が極小になるような構造であることが知られている。強誘電体の場合、物質が有限の電気伝導度をもつことから、必ずしもこれと平行に論ずることはできない。例えば問題の強誘電相の存在する温度で溶液から蒸発法で結晶を育成する場合、溶液はかなりの電気伝導度をもつのが普通であるから、大きくなってゆく結晶のまわりに自発分極に起因する電場は存在せず、従って強磁性体に対応するような意味で分域構造をする必要はない。しかし上記のようにして結晶をつくっても単分域結晶つまり分域構造を示さない結晶はなかなか得られないようである。しかし電極をつけなければだかの結晶を真空中もしくは空气中で常誘電相からひやして急に強誘電相にもってきたとき、表面にあらわれる電荷に起因する静電エネルギーが強磁性体の磁気エネルギー類似の働きをして分域構造をもたらす可能性は考えられる。これについては二三の考察や実験があるが^{4,5,15)}これも自発分極による表面電荷が空気或は結晶の絶縁破壊電場よりはるかに大きい電場をもたらすこと等からみて、それ程単純な問題ではないように思われる。このような静電エネルギーを考えなくとも、常誘電相でピエゾ効果を示すような結晶の場合には、結晶内の転位その他に起因する内部応力の符号の変化に応じて分域構造ができるということは充分考えられることである。常誘電相で対称中心をもつ結晶の場合、分域構造が何故できるかという問題については結晶のそれまでの履歴に依存するといった漠然たる答しかないに思われる。以上は外電場の加わらない場合の静的な分域構造の話である。7節にのべるように外電場のもとで結晶の分極が反転する過程で強誘電体が多くの分域に分裂することは、強誘電体の本質的な性質の一つである。

結晶欠陥の一種として分域境界が単位面積あたりどの位のエネルギーを持つかについては5節でのべるが、強磁性体の場合のように説得力のある議論や実験的結果はあまりないように思われる。強磁性体の場合よく知られているように境界の中でスピンの連続的に回転しており、異方性エネルギーは壁を薄くしようとし交換エネルギーが壁を厚くしようとし、両因子のかね合いで壁の厚さがきまる。強誘電体の場合、極性分子が壁の中で向きを連続的にかえてゆくことは考えにくく、平均分極の絶対値が変化して壁の中央で0となる可能性の方が大きい。この際磁気の場合の交換エネルギーのように壁を厚くしようとする強い因子は考えにくく、逆に分極に伴う格子変形に起因する弾性エネルギーが、壁をうすくする強力な要因となる¹⁵⁾。この結果壁の厚さは0かせいぜい単位胞の数倍程度というのが一般に予想されていることである。ただし90°分域境界(次節参照)の場合についてはそれ程はっきりしたことはいえない。このことについては5節で又ふれる予定である。

4. 分域境界の方位

或る種の結晶は融点まで強誘電性を示すが、通常の強誘電体は或る温度(キュリー点)以上では常誘電性、それ以下の温度では強誘電性を示す。結晶がもし常誘電相でピエゾ的ならば自発分極にはピエゾ変形と電気歪が伴う。一方常誘電相で対称中心を持ち、従って非ピエ

ゾ的な結晶では自発分極には電気歪が伴う。ピエゾ変形は自発分極に比例するもので、従って自発分極の向きが逆になれば変形も逆符号をもつ。電気歪は分極の自乗に比例するものなので自発分極の向きの正負によらず変形は同じとなる。自発分極に伴うこのような格子変形を一般に自発変形とよぶ。

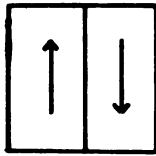
先にのべたように分域構造は双晶構造の一種で、かつ各々の双晶成分は自発分極をもっている。これらのことから分域境界の方位は一般に次の条件によってきまることが予想される。

(1) 格子変形の連続性：隣り合う分域の境界での切り口の形状は自発変形を考慮しても全く一致しなくてはならない。

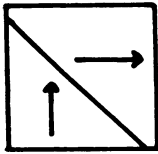
(2) 自発分極成分の連続性：隣り合っている分域の自発分極の境界に垂直な成分は等しい値を持たなくてはならない。

上記(1)を満足しない場合分域構造は大きな弾性歪を結晶内にもたらすこととなり、(2)を満足しない場合には境界面上に電荷が生じ静電エネルギーが発生することとなる。

いまチタン酸バリウムを例にとって考えると、この結晶のキュリー点は 120°C 附近であり、それ以上の温度では常誘電的で結晶は立方晶系に属する。 120°C と 0°C の間では、



(a)



(b)

第3図

(a) 180° 壁(b) 90° 壁

$\langle 100 \rangle$ 方向に自発分極して正方晶系となる。この場合上の二つの条件を満足する分域構造としては第3図に示す二種類が考えられる。(a)は第2図を測面からみたもので、このような分域境界を 180° 壁という。同図(b)の場合分域境界のところで分極が 90° むきをかえるので 90° 壁とよばれる。これらの壁と関係して分域境界の方位に関する上記二つの条件を考慮すると、与えられた強誘電体の壁の方位について或る程度の手予想ができる。或る程度というのは上記条件は壁の方向をきめる全条件ではなく、上記条件をみだす壁のむきに種々の可能性のある場合は壁のもつ界面エネルギーの方位依存性が壁の方位を決定する第3の因子となるものと期待され、それについて予想することは困難だからである。いま結晶が常誘電相で対称中心を持つ場合を考えると、自発変形は自発分極の自乗に比例する電気歪だけとなり、従ってどのような 180° 壁でも(1)の条件を満足する。 180° 壁が(2)の条件を満足するには壁が自発分極に平行ならばよい。従って次の定理をうる。

(i) 常誘電相で対称中心をもつ結晶の 180° 壁の境界は自発分極に平行でなくてはならない。更に壁のエネルギーに異方性がなければ壁は自発分極に平行などのような向きをむいてもよい。

更に簡単な考察から次のような定理も導ける。

(ii) みよばん類強誘電体⁹⁾のように、キュリー点以上で立方晶系に属するが、点群が 23 でピエゾ的であり、かつ自発分極が $\langle 100 \rangle$ 方向に生ずるような場合、条件(1)と(2)を同時に満足する 90° 壁は存在しない。

実際にはみよばん類で 90° 壁が観測されているが¹⁷⁾、これを外電場によって動かすことは殆んどできない。偏光顕微鏡で強い内部歪がみえないことから、このような 90° 壁は(1)よりも(2)の条件を犠牲にして形成されたものの如く思われる¹⁷⁾。この他にもくさび形分域と称するもののように(1)と(2)の条件をみたさない特別な分域が存在するが、これらは通常の分域と異なる性質を示すのが普通である。

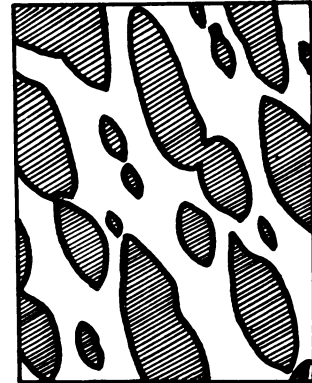
なお常誘電相で対称中心をもつ結晶の 180° 分域境界の両側では光弾性軸は同じ方向をむ

き、偏光顕微鏡で分域構造を見ることはできない。常誘電相でピエゾ効果を示す結晶については次節で個々の場合について考察する。

5. 代表的な強誘電体の分域構造

5.1 硫酸グリシン (略称 TGS)

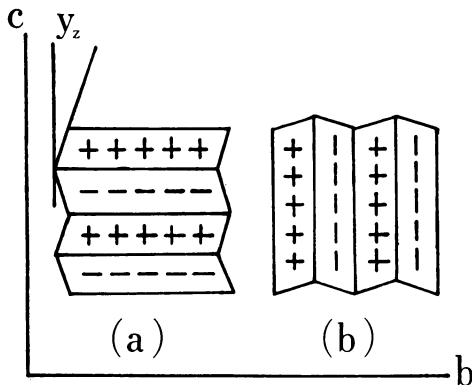
TGS は 49°C にキューリー点をもつ強誘電体で常誘電相での空間群は $P2_1/m$ で従って対称中心がある。 49°C 以下では b 軸にそって自発分極する。分域境界はすべて 180° 壁で前節でのべた定理 (i) によって壁は b 軸に平行なら任意の方向をもつ可能性があり、又分域構造の観測に偏光顕微鏡を使うことは望めない。分域の形はエッチング法、コロイド法、露滴法などで観測されている。Konstantinova 等¹⁹⁾ がエッチング法で得た結果のスケッチを第4図に示す。分域の大きさは数 mm から10分の数 mm 位であった。Toyoda 等¹⁹⁾ によるとエッチャントとして水、メタノール、アセトン等が使用でき、分極の正電荷をもった面が、負電荷をもった面より腐蝕されやすい。コロイド法とは Pearson と Feldman²⁰⁾ の使用した方法で、硫黄と酸化鉛をヘキサソルに懸濁させた液滴を TGS の b 面上におくと硫黄は負電荷を持った分域表面をえらんで沈殿する。一方赤色の酸化鉛は正電荷をもった面上に沈殿する。この結果ヘキサソルの蒸発した後の黄色、赤色の分布模様で分域構造がみられることとなる。結果は水でエッチしたものと一致した。露滴法はチエコの Safrankova 等²¹⁾ によって最近報告されたもので TGS をキューリー点以上の温度からキューリー点以下に冷却し適当な液体の蒸気の中におくと分域境界に露がむすぶことを利用したものである。



第4図 TGS の分域構造。自発分極方向に垂直な断面。斜線部分と白い部分は反対の分極をもった分域に対応する。エッチング法による。¹⁸⁾

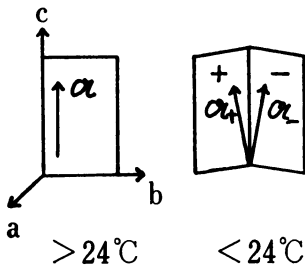
5.2 ロッシュェル塩

ロッシュェル塩が -18°C と 24°C の間で強誘電的であることは既にのべた。空間群は常誘電相で $P2_12_12$ で強誘電相では $P2_111$ である。もっとも最近の研究²²⁾ では実際の空間群



第5図 4節の条件(1)と(2)を満足するロッシュェル塩の分域構造。自発分極に垂直な断面。自発変形 y_z は誇張して描いてある。

はこれらより低い対称性を持つらしいがここでは一応上記の空間群を前提にして話をすすめる。自発分極は a 軸にそって生ずるが常誘電相でピエゾ結晶なので分極 P_x には変形 y_z が伴う。前節でのべた分域境界の方位についての条件を思いおこして簡単な考察をすると、分域境界は a 軸に平行で a 軸にそってみた分域構造の可能な形としては第5図の(a)と(b)が導かれる。この場合隣り合った分域で第6図に示したような光弾性軸のずれが期待される。分極に伴う格子変形 y_z の最大値は $3'$ 位であるが、第6図の光弾性軸 α_+ と α_- のなす角度は



第6図 ロッシュェル塩の自発分極に伴う光弾性軸の偏倚。

分極はc軸に平行におこり点群はmmとなり、自発分極に伴うピエゾ変形は x_y である。従って前節の定理から分域境界はc軸に平行で、c軸方向からみるとロッシュェル塩同様に第5図に示したような2種類の分域構造が予想される。この場合各分域の光弾性軸の配列は第7図の如くなる。KDPの自発変形 x_y は27'位であるから非常に厳密な測定をすれば消光位置の差から分域構造がみられる可能性も考えられる。又第7図からわかるように隣り合った分域の光弾性軸の長軸と短軸がほぼ90°をことから結晶検板の使用により色の差として分域構造がみられる可能性もある。しかし実際には低温実験に伴う困難もありこの種の方法で分域を観測することはまだ成功していないらしい。しかし直交ニコルの間に結晶をおきキュリー点以下にひやしてみると分域境界かも知れないと思われるような明かるい線がみられる。¹⁵⁾ 最近 Toshev²³⁾ は霜を利用する興味ある方法で分域構造と思われる縞模様を観測している。分域の巾は結晶の厚さにもより一定しないが、厚さ0.1cmの結晶で分域巾は 10^{-4} cm位であった。分域構造の形状は第5図に示した通りのものであり、同図(a)と(b)の構造の混在もみられた。

Känzig等²⁴⁾の簡単なモデルでの計算ではKDPの壁のエネルギーは 47ergs/cm^2 、壁の厚さは単位胞の一辺の2~3倍位となっている。

5.4 チタン酸バリウム

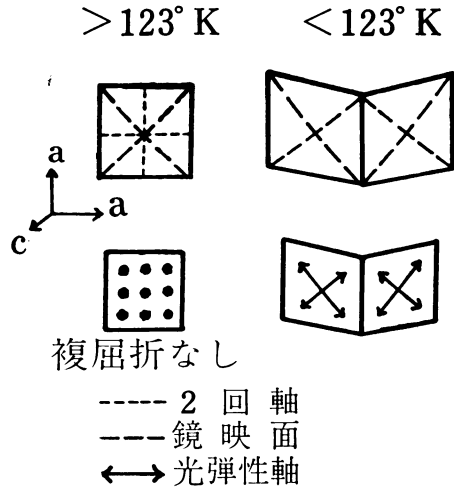
2節でものべたように強誘電体の分域構造が最初に偏光顕微鏡でたしかめられたのはチタン酸バリウムであり、その後最も多くの研究が行われたのもこの結晶である。前述のようにこの結晶のキュリー点は 120°C で、常誘電相では立方晶系に属するが、 $120^\circ\text{C}\sim 0^\circ\text{C}$ では正方晶系、 $0^\circ\text{C}\sim -90^\circ\text{C}$ では斜方晶系、 -90°C 以下では菱面体晶系に属する。正方晶系の分域構造が最もよく研究されているので以下主にそれについてのべる。

分域観測の方法としては偏光顕微鏡に加えて、TGSの場合同様エッチング法やコロイド

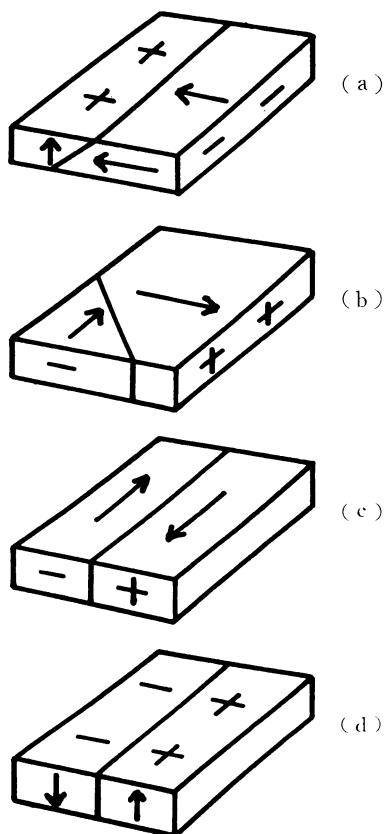
2° 程度である。 y_z にくらべて光弾性軸のずれがこのように大きなことは予想外のことで、当初偏光顕微鏡を用いa軸に垂直な薄片において分域構造が観測されるとは予想されなかった理由である。観測の結果によると分域巾は一定せず、 10^{-3} cm位から1cm位迄ある。分域境界の巾は種々の考察から数 10Å 程度、分域境界のエネルギーは 10^{-2}erg/cm^2 の数倍程度と予想されている。これらの問題についての詳しい記述は文献⁵⁾にみられる。

5.3 KH_2PO_4 (略称 KDP)

この結晶のキュリー点は 123°K で、常誘電相での点群は $\bar{4}2m$ で従って結晶はピエゾ的である。強誘電相で自発



第7図 KDPの自発変形と隣り合った分域での光弾性軸の関係



第8図 チタン酸バリウム薄片にみられる基本的な分域構造

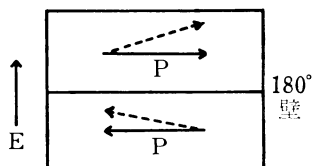
測することもできる。²³⁾ (d) の場合は偏光顕微鏡での分域観測は不可能で、エッチング法、コロイド法或は回折的方法(次節)にたよる他はない。

実際に分域構造はしかし、これら4種の構造の混在したものが多い。第10図にはエッチング法による観測²⁶⁾ から導かれた分域構造の一例を示す。

第8図の(c)と(d)で180°壁を直線的にえがいたが、チタン酸バリウムは常誘電相で対称中心をもつから4節の定理(i)によれば180°壁は自発分極に平行ならどのようなむきをもとる可能性がある。第11図にはコロイド法によって得られた180°分域構造²⁰⁾を示す。分域境界に顕著な異方はみられない。

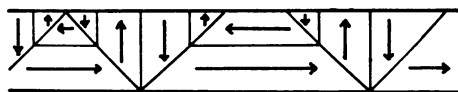
正方晶系の分域境界のエネルギーについては種々の議論があり、180°壁について

法があり、更にX線、電子線による方法もあるが、これについては次節でのべる。既に4節の第3図に示したように、正方晶系での分域境界としては90°壁と180°壁が可能である。いま実際の観測に即して、立方晶系の<100>方向に垂直な薄片をこれに垂直な方向から観測する場合を考えると、第8図に示したような4種類の分域構造が考えられる。通常薄片に垂直な自発分極をもった分域をc分域、平行に分極をもったものをa分域とよぶ。第8図に示したような種々の薄片を直交ニコルの間にはさんで観測する場合、(a)のような構造ならc分域は常に暗くa分域は4つの消光位置を持つことから分域構造の観測は可能である。(b)のような構造は直交ニコルだけでは観測されないように思われるが時として分域境界やくさび型分域が観測されている。²³⁾ これは境界で歪の大きいことと関係があるらしい。又結晶検査を使用すると色の違いとして観測できる。²⁵⁾

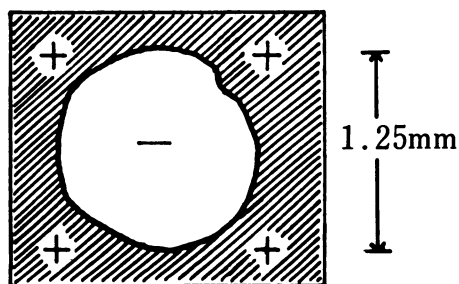


第9図 チタン酸バリウムの180°分域、実線Pは電場E=0のときの分極、点線はE≠0のときの分極²³⁾

(c)の場合は第9図に示したように分域壁を動かさない程度に弱い電場を印加して各分域内に誘起分極をおこさせその結果として消光位置を変えて分域構造を観



第10図 チタン酸バリウムの複雑な分域構造の一例。²⁶⁾ 矢印は自発分極を示す。



第11図 チタン酸バリウムの180°壁の一例。²⁰⁾

Bergs/cm² から 0.4ergs/cm² の値が提案されている。⁵⁾ 180°壁の厚さは Kinase と Takahashi²⁷⁾によれば殆んど 0 であり、他の著者による研究もすべて単位胞の大きさ (4Å) の数倍以下の値を支えている。90°壁については一般に 180°壁より厚い値が提案されており、最も厚いのは Little²⁵⁾ の 0.4 ミクロンと思われる。

斜方晶系の場合、偏光顕微鏡その他による観測で、分域境界は立方晶系での {101} 面と {111} 面に平行なことが知られており、菱面体晶系では {100} 面に平行な境界がみられる。これらはいずれも 4 節でのべた分域境界の方位についての条件を満足するものである。

6. 回折的方法による分域構造の研究

2 節で述べた様に分域構造が直接顕微鏡で観測される以前からロッシェル塩と KDP については分域構造の X 線回折像に及ぼす影響が調べられていた。Miyake¹¹⁾ はロッシェル塩が常誘電相から強誘電相へ相転移する際結晶が自発変形 y_z をもつことから、分域構造が実在すれば不均一な格子歪が結晶中に生ずることを予想してその効果を X 線回折によって調べ、実際に (h00) 以外の反射強度は強誘電相に於ては増大し、半値幅も結晶内の歪みのために増大することを観測した。また強誘電相に於て適当な外力や外電場を加えたところ Bragg 反射強度は減少した。Miyake はこれらの強度変化を消衰効果とむすびつけて議論した。しかし最近の研究によればロッシェル塩の空間群が今迄考えられていたより低い対称のものらしいことが予想され、²²⁾ Bragg 反射の温度依存も複雑であり、²²⁾ 又キュリー点附近では X 線の散漫散乱強度も増大することが予想される。²²⁾ ロッシェル塩の相転移に伴う散乱 X 線強度の変化についてはなお詳細な研究が必要なように思われる。

KDP の場合、前述のようにキュリー温度以下で 5 図と似た分域構造が予想されていた。この場合もし同図の (a) と (b) が混在すれば一般に (hkl) の回折像は 4 ケに分裂する。実際このような分裂が観測され、これを基礎にして自発変形 x_y の大きさ (約 27%) がきめられた。³⁾ また de Quervain²⁹⁾ は X 線回折を利用してトポグラフィックな方法によって、(h00) と (0k0) が自発変形 x_y を伴う分域構造から予想されるような分離をすることを認めた。

Jaccard 等³⁰⁾ は KDP のコロイド粒子の X 線的研究から分域壁のエネルギーや厚さに関する知見を得ることを試みた。いま反電場がなければ強誘電性を示すような非電導性の球状結晶が絶縁体中におかれたとすれば、反電場エネルギーは自発分極に伴う自由エネルギーの減少を上まわる大きさをもつ。従ってこの様な結晶が自発分極するには分域構造の形成によって静電的エネルギーを下げる他はない、しかし結晶粒がある大きさ以下になると、反電場のエネルギーよりも分域壁のエネルギーの方が大きくなり、従って結晶粒が自発分極することは不可能となる。Jaccard 等は結晶の大きさが 4000 Å 以上程度にならないと通常の強誘電的性質が示されないことを X 線回折、誘電率測定などから確め、これを基礎にして分域境界のエネルギーとして 40ergs/cm²、分域境界の厚さとして単位格子の大きさの 2, 3 倍の値を得た。

最近ラング法のようなトポグラフィックな方法や電子顕微鏡技術が発達し X 線の異常分散の研究も進んだ結果、これらの方法が強誘電体の分域構造の研究にも用いられるようになった。

Niizeki 等³¹⁾ はラング走査法を用いチタン酸バリウム単結晶の表面から反射する X 線の異常分散を利用して 180°壁 (第 8 図 (d) の型) を観測することに成功した。この際自発分極のむきは電場によって分域壁がどちらに動くかを見て決定された。彼等の得た結果によると、

CrK α_1 を使って (00 $\bar{3}$) と (003) との積分強度の比は 1.16 ± 0.02 であった. 又第8図 (a) のような分域構造では自発変形に起因して a 分域からと c 分域からの Bragg 反射角に違いが生ずる. このことを利用して, 上記と同じ方法でこの種に分域構造もはっきり観測することができた. しかしこの方法で第8図の (b) と (c) 型に分域構造は観測出来ない. しかしこれらの型に分域構造観測には偏光顕微鏡が使用できるから, 結局 Niizeki の方法と偏光顕微鏡を併用すれば第8図のあらゆる型に分域を non-destructive に観測できることとなる.

鈴木と高木³²⁾ はラング法によって亜硝酸ソーダの分域境界 (180°壁) が観測可能であることを示した. 彼等によるとこの結晶の分域巾はかなり厚く 1 ミクロン程と評価されている.

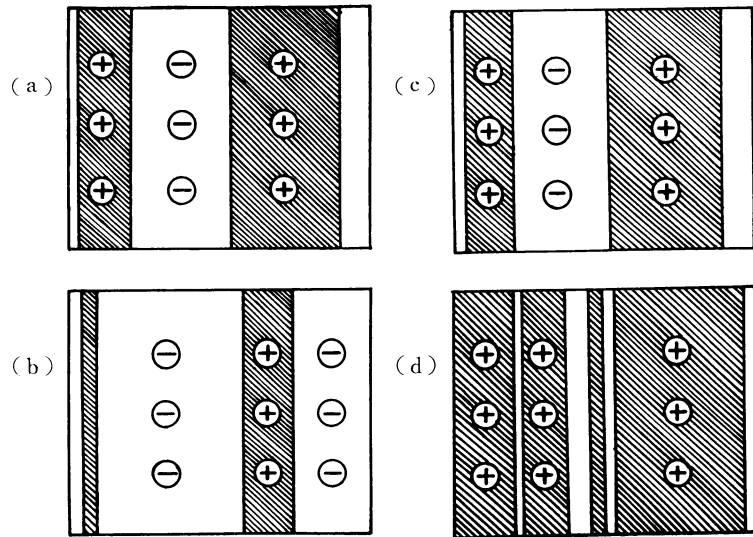
Tanaka 等³³⁾ はチタン酸バリウムの分域構造を電子顕微鏡を用いて観測した. 90°分域としては第8図の (a) 型も (b) 型も観測される. 予期に反して 180°壁も又観測された. これは電子線の反射が動力的におき, フリーデルの法則がなりたたないことに起因するものと考えられる.³³⁾ Tanaka 等は 90°壁の厚さは 200 Å 以下, 180°壁の厚さは 50 Å 以下と評価している.

7. 分極反転の過程

第2節でのべたように, 強電体に分域反転の機構は分域境界の移動によるものであることは早くから予想されていた. このことは, 第12図にロッシェル塩の例³⁴⁾ で示したように,

偏光顕微鏡による観測で直接に確かめられた. だし分極反転は既存の分域境界の移動によるばかりでなく, 第12図 (d) にみられるように新しい分域の発生と成長

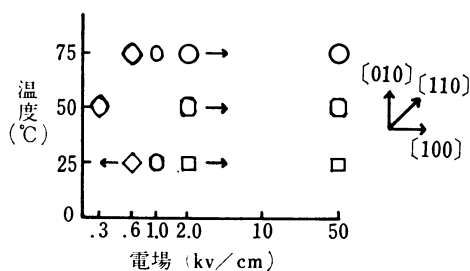
(これは結局分域境界の移動にあたる) にもよる. 第12図に示した最初に分域構造 (a) と印加した電場を除いた後の構造 (c) が殆んど同じなのは結晶内に分域巾



第12図 電場Eによるロッシェル塩の分域構造の変化.³⁴⁾ (a) E=0(初期状態) (b) E=-60 V/cm (c) E=0(電場除去) (d) E=+60 V/cm

をもとにもどそうとする力の存在することを示している. ロッシェル塩の場合この力はおそらく結晶欠陥による内部応力と思われる.

強誘電体における分極反転への機構の研究は偏光顕微鏡を使う方法以外に結晶コンデンサーにパルス電場を加えたときの充電電流の時間的変化をしらべる方法や, 運動している分域境界の位置を逐次的にエッチして調べてゆく方法等がある.³⁵⁾ 逐次エッチングによる成果の一つを第13図に示す³⁶⁾. 第11図に示したようにチタン酸バリウムの静的な 180°壁は特別な



第13図 電場によって生じたチタン酸バリウム 180° 分域断面の形状の電場、温度依存。³⁶⁾

異方性を示さないが、電場の下での進行速度には異方性があり、拡大しつつある 180° 分域は、第13図に示すように、温度と電場の強さできまる一定の形をとる。

5.4 でチタン酸バリウムの分域構造のうち第8図(d)型のもは偏光顕微鏡でみられないことをのべた。しかしこのような分域境界も運動中は直交ニコルの間で観測することができる。³⁷⁾ これは Miller 効果とよばれる。Kobayashi 等³⁸⁾ によるとこれ

は運動している 180° 壁の背後に光学的弾性軸がわずかにかたむいた領域のためである。

分極反転機構についての最近の研究の詳細は Stadler³⁹⁾ の解説を参照されたい。

おわりに、筆者等の不勉強と紙面の制約のため、我国の優れた研究で紹介できなかったものも多かったことについて御諒承をお願いしたい。

文 献

- 1) H. D. Megaw, *Ferroelectricity in Crystals*, Methuen, London (1957).
- 2) A. Guinier, M. Lambert and A. M. Quittet, International Meeting on Ferroelectricity, Praha (1966)
- 3) A. R. Ubbelohde and I. Woodward, Proc. Roy. Soc. **A 188**, 358(1947).
- 4) W. Känzig, *Ferroelectrics and Antiferroelectrics in Solid State Physics* Vol. 4 edited by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York (1957).
- 5) F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon Press, New York (1962).
- 6) 小田孜, 田口稲男, X線結晶学 (仁田勇監修) p. 475, 丸善 (昭34).
- 7) 詳しくは例えば文献 (5) p. 5.
- 8) I. Kurtschatow, Phys. Z. Sowjet Union **4**, 125 (1933).
- 9) H. Mueller, Phys. Rev. **47**, 175 (1935).
- 10) R. David, Helv. Phys. Acta **8**, 431 (1935).
- 11) S. Miyake, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **23**, 377 (1941) and **23**, 810 (1941), J. Phys. Soc. Japan **2**, 98 (1947).
- 12) H. F. Kay and R. G. Rhodes, Nature **160**, 126 (1947).
- 13) M. V. Klassen-Neklyudova, M. A. Chernysheva and A. A. Shternberg, C. R. Acad. Sci. U. R. S. S. **63**, 527 (1948) and M. A. Chernysheva, C. R. Acad. Sci. U. R. S. S. **74**, 247 (1950).
- 14) J. Furuichi and T. Mitsui, Phys. Rev. **80**, 93 (1950).
- 15) T. Mitsui and J. Furuichi, Phys. Rev. **90**, 193 (1953) and **95**, 558 (1954).
- 16) 森 桐史雄, 沢口悦郎 第20回物理学会年会 13p-R-13 (昭和40.10) 及び第21回物理学会年会 5p-K-2 (昭和41.4).
- 17) F. Jona, T. Mitsui and R. Pepinsky, unpublished work (1957) and F. Jona, K. Vedam, T. Mitsui and R. Pepinsky, unpublished work (1957).
- 18) V. P. Konstantinova, I. M. Sil' vestrova and V. A. Yurin, Kristallografia **4**, 125 (1959).
- 19) H. Toyoda, J. Phys. Soc. Japan **14**, 376 (1959), H. Toyoda, S. Waku and H. Hirabayashi, J. Phys. Soc. Japan **14**, 1003 (1959) and H. Toyoda, J. Phys. Soc. Japan **15**, 1539 (1960).

- 20) G. L. Pearson and W. L. Feldman, *J. Phys. Chem. Solids* **9**, 28 (1959).
- 21) M. Safrankova, J. Fousek and J. Kaczer, *International Meeting on Ferroelectricity, Praha* (1966).
- 22) Y. Shiozaki, to be published.
- 23) S. D. Toshev, *Kristallografiya* **8**, 680 (1963).
- 24) W. Känzig and R. Sommerhalder, *Helv. Phys. Acta* **26**, 603 (1953).
- 25) E. A. Little, *Phys. Rev.* **98**, 978 (1955).
- 26) J. A. Hooton and W. J. Merz, *Phys. Rev.* **98**, 409 (1955).
- 27) W. Kinase and H. Takahashi, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 464 (1957).
- 28) I. Shibuya and T. Mitsui, *J. Phys. Soc. Japan* **16**, 479 (1961).
- 29) M. de Quervain, *Helv. Phys. Acta* **17**, 599 (1944).
- 30) C. Jaccard, W. Känzig and M. Peter, *Helv. Phys. Acta* **26**, 521 (1953).
- 31) N. Niizeki and M. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 550 (1964).
- 32) 鈴木茂雄, 高木ミエ子 第20回物理学会年会 13p-R-5 (昭40.10) 及び第21回物理学会年会 4p-K-3 (昭41.4).
- 33) M. Tanaka and G. Honjo, *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 954 (1964).
- 34) T. Mitsui and J. Furuichi, unpublished work (1950).
- 35) 詳しくは例えば文献(5)を参照.
- 36) H. L. Stadler and P. J. Zachmanidis, *J. Appl. Phys.* **35**, 2895 (1964).
- 37) R. C. Miller and A. Savage, *Phys. Rev. Letters* **2**, 294 (1959).
- 38) J. Kobayashi, N. Yamada and T. Nakamura, *Phys. Rev. Letters* **11**, 410 (1963).
- 39) H. L. Stadler, *日本物理学会誌* **21**, 404 (1966).

日本結晶学会誌 **8**, 147, (1966)

結晶化ガラスの構造と性質

田 代 仁*

1. は し が き

ふつうのガラスは成形したものを室温から加熱すると軟化変形するが、特殊な組成のガラスはその軟化温度以下から結晶に変化し始め、そのために軟化することなく遂にはその殆んどが 0.1 乃至 1μ 程度の微結晶の凝集体に変化する。これが結晶化ガラス (Crystallized glass), ガラス・セラミックス (Glass-Ceramics), デビトロセラミックス (Devitroceramics) などと呼ばれるものである。

変形なく微細な結晶の集合体に変化させるには、ガラスの基礎成分としてそのような性質を与える成分、たとえば後述するようにアルカリ成分として Li_2O などを選ぶこと、および結晶化を促進させる金、銀、白金などの結晶核の添加、またはガラスの二相分離を促進させる成分、たとえば TiO_2 , P_2O_5 などの添加が必要である。

* 京都大学化学研究所