学会シンポジウム

フェロ結晶と双晶の観察方法

Ferroic Crystal and Observation of Twin

芦 田 佐 吉 (Sakichi Ashida)*

1. 結 言

フェロ結晶とは強誘電体, 強磁性体, 強弾性体を統一した総称である。一般にこれらのフェロ結晶は, 相変態の生ずる相転移温度を持つことが知られている。この相転移温度の上下の温度にて各々の点群が相異なる。もし, 単結晶が育成された温度以下, 室温以上にこの相転移温度が存在するならば, 結晶の外型は高温相, 内部は低温相による双晶構造を示す。この様に, フェロ結晶と双晶構造とは切りはなすことが出来ないほど密接な関係にある。

このフェロ結晶に関する理論は相津¹⁾によって提案された理論である。相津によれば, 強誘電体, 強磁性体, 強弾性体等はフェロ結晶の中の特別なケースとして認識しても良いとしている。このフェロ結晶の理論を新結晶の開発, 新結晶の応用に適用することが出来るので, 我々はこのフェロ結晶の理論を結晶探索のガイドの一つとして用いている。さらに物理定数の測定, 結晶の応用に関しては双晶構造を単一単結晶に制御する技術, すなわち, ポーリング技術, さらに単一単結晶にすることが出来たかということを調べるための双晶の観察が重要なポイントになる。

ここではフェロ結晶の簡単な説明を行ない, 続いてフェロ結晶内の強誘電体, 強弾性体結晶の双晶の観察法について述べる。

2. フェロ結晶の定義

フェロ結晶 (ferroic crystal) とは, (1) 電氣的, 磁氣のおよび機械的外力のないときに, 複数个の配向状態 (orientation states) を持ち, 適当な (2) 電場, 磁場, 応

* 株式会社 日立製作所中央研究所

力の一つないし三つを印加することにより、これら配向状態の間を遷移させるような結晶である。但し、配向状態のどの二つも、互いに同一かまたは（広義）鏡像的な構造を持つが、原子—電荷、電気双極子、磁気双極子を持っても良い—の配列の方向に関して相異なるものとする。配向状態が違って相（phase）は変わらない。外力印加により結晶がいったん状態遷移を行なってしまった後は外力を取り去っても結晶は元の配向状態に戻らない。この定義に基づいて、例えば、強誘電体（ferroelectric crystal）とは、アンダーライン（1）の所を電氣的、（2）を電場とすれば良い。同様に強磁性体（ferromagnetic crystal）は、磁氣的、磁場、強弾性体（ferroelastic crystal）は機械的、応力とすれば良い。

一つのフェロ結晶の任意の二つの配向状態 S と S' との間の遷移を考える。 S の（外力がないときの）磁化ベクトルと S' のそれとが異なるとき、この状態遷移は強磁性的（ferromagnetic）であるといわれる。またはこのフェロ結晶はこの状態遷移に関して強磁性的であるといわれる。同様に、 S の電気分極ベクトルと S' のそれとが異なるとき強誘電的（ferroelectric）、 S の歪みテンソルと S' のそれとが異なるとき強弾性的であるといわれる。ただし、磁化ベクトル、分極ベクトル、歪みテンソルが異なるとい

第1図 4個の配向状態を持つ結晶模型。白丸と黒丸は別種の原子である。配向状態は違って、結晶構造は変わらない。（相津による）

っても、「S と S' は互いに同一かまたは鏡像的な構造を持つ」という条件のために、これらベクトルやテンソルの大きさが異なるだけである。

すでに述べて来たが、本フェロ結晶では配向状態という言葉が出て来るが、この話について少し説明する。第1図に4個の配向状態を持つ結晶模型を示す。本第1図において、白丸と黒丸は別種の原子であり、位置も異なる。State “1” と State “2” は鏡面もしくは2回対称軸により一致する。また、State “3” と State “4” は同様の対称操作で一致する。State “1” と State “3” は 90° 回転することにより一致する。この様に第1図に示した結晶は4個の配向状態を持つという。フェロ結晶の任意二つの

第2図 点群 $\bar{3}m1'$ に属し2個の配向状態をもつフェロ結晶模型。
 この化学式は AB_2 で、各 A 原子は白丸、各 B 原子は黒丸または十字入の丸で表わされている。白丸の座標（紙面からの距離）は nc ($c>0$; $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 黒丸の Z 座標は $(1/2+n)c+\delta$ 、十字入の丸の Z 座標は $(1/2+n)c-\delta$ である。ただし $0>\delta\ll c$ とする。(相津による)

配向状態 S と S' を考えると、すでに述べた様にこの2つの状態は互いに同一かまたは鏡像的な構造を持つから、数学的には S' は S に $G_R \times 1'$ (直積) のある操作を施すことにより得られる。この操作をフェロ結晶の S から S' への F 操作と呼ぶ、第2図に点群 $\bar{3}m1'$ に属し、2つの配向状態を持つフェロ結晶構型を示す。本第2図 $\bar{3}m1'$ の場合、化学式は AB_2 で示めされ、各 A 原子は白丸、各 B 原子は黒丸または斜線入りの丸で表わされる。白丸の z 座標 (紙面からの距離) は nc ($c > 0$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 黒丸の z 座標は $(1/2 + n)c + \delta$, 斜線入りの丸の z 座標は $(1/2 + n)c - \delta$ である。但し、 $0 < \delta \ll c$ とする。この結晶の第1状態から第2状態への F 操作は z 軸のまわりの 60° 回転, z 軸のまわりの 180° 回転, y 軸のまわりの 180° 回転, xy 面に関する鏡映, xz 面に関する鏡映, xz 面に関する鏡映であるが、この状態遷移は強磁性的でも、強誘電的でも、強弾性的でもない。

フェロ結晶の特徴はヒステリシスループを画くことにある。第3図に a) 強磁性体, b) 強誘電体, c) 強弾性体のヒステリシスループを掲げる。第3図 a) に示した強磁性体の場合、 H は磁場, M は磁気分極, H_c 抗磁場, M_s 自発磁化を示す。同様に b) の強誘電体では、 E , 電場, P , 分極, E_c 抗電場, P_s 自発分極である。c) の強弾性体では X , 応力, χ , 歪み, X_c 抗応力, χ_s 自発歪みを表わす。例えば、強誘電体の場合、電場を増加し、 $+E_c$ を越えると、 P_s が逆転する。逆に E を負の方にかけると、 $-E_c$ にて P_s の符号が逆転する。

最初のフェロ結晶の所で述べた様に、強誘電体は状態遷移に伴って分極ベクトルが変化する。この分極ベクトルは1階の極性テンソルであり、このテンソル的な性質が必ず変化する。すなわち、ある状態遷移に伴って、ある1階極性テンソルの性質が変化すると、その状態遷移に伴って、他の全ての1階極性テンソルの性質および1階より高階の全ての奇数階の極性テンソルの性質が必ず変化する。これを云いかえると、「強誘電体では状態遷移に伴って全ての奇数階極性テンソルの性質が必ず変化する。」といえる。これに対して、強弾性体は、状態遷移に伴って歪みテンソルが

第3図 ヒステリシス曲線の一例。a) 強磁性体, b) 強誘電体, c) 強弾性体

変化する。この歪みテンソルは2階極性テンソルである。すなわち、強弾性体はある状態遷移に伴って、ある2階極性テンソルの性質が変化すると、その状態遷移に伴って、他のすべての2階極性テンソルの性質および2階より高階のすべての偶数階の極性テンソルの性質が必ず変化する。すなわち、強弾性体では「状態遷移に伴ってすべての偶数階極性テンソルの性質が必ず変化する。」といえる。参考として主な極性テンソルを第1表に示す。

フェロ結晶は一般に相変態を生ずるということは最初に述べた。その相変態とは次の様なことである。すなわち、温度を変えて行くと強誘電体または強弾性体は、原型と同じ対称性を持つ非強誘電的、非強弾的な相に転移することが多い。この様な相をその強誘電体または強弾性体の“原型相”(prototypic phase)と呼ぶ。[“原型相”の代りに“常誘電相”(paraelectric phase), “常弾性相”(paraelastic phase)と呼んでも良い。

二つのフェロ結晶は

- 1) それら自身の点群(フェロ点群)
- 2) それらの原型の点群(原型点群)
- 3) フェロ点群の要素と原型点群の要素との間の対応関係

に関して同じであるとき、同じ“種”(species)に属するということにする。各々の種を、文字“F”を中心にして、その左側に原型点群の記号、右側に強誘電または強弾性点群の記号を含む様な複合記号で表示する。

- 例 種 $\bar{4}2mFmm2$ (1)
種 $\bar{4}2mF2(P)$ Principal (2)
種 $\bar{4}2mF2(S)$ Side (3)

例えば、(1)の $\bar{4}2mFmm2$ とは相転移点以下の点群、すなわちフェロ点群 $mm2$ の鏡面および2回対称軸はそれぞれ相転移温度以上の点群、すなわち、原均点群 $\bar{4}2m$ の鏡面および $\bar{4}$ 軸に対応する。また、この対応しか存在しない。これに対して $\bar{4}2mF2$ の場合は(2)、(3)の2通りの場合が考えられる。(2)の $\bar{4}2mF2(p)$ のpは principal,

第1表 主な極性テンソルの性質

階 数	極 性 テ ン ソ ル の 性 質
1 階	自発分極, 焦電係数.
2 階	自発歪み, 誘電率, 屈折率, 電気伝導率, 熱伝導率, 熱膨張係数.
3 階	圧電率, 一次電気光学係数, 光第二高調波係数.
4 階	弾性率, 電歪係数, 光弾性係数, 二次電気光学係数

すなわち、主軸、Sは Side を示す。前者の $\bar{4}2mF2(p)$ は点群 2 の 2 回対称軸は点群 $\bar{4}2m$ の $\bar{4}$ 軸に由来する。 $\bar{4}2mF2(S)$ の場合は点群 2 の 2 回対称軸は点群 $\bar{4}2m$ の $\bar{4}$ 軸に垂直な 2 回軸の一つに由来する。分極軸は p の場合、 $\bar{4}$ から生じた 2 回対称軸、S の場合の分極軸は 2 回対称軸から生じた 2 回対称軸である。

この様にして結晶の点群を基として考えて行けば、フェロ結晶の全ての可能な種を決定することが出来る。その結果、フェロ結晶の種は全部で 773 個が可能である。このうち、212 個が時間対称なフェロ結晶の種であり、残り 561 個が非時間対称のフェロ結晶である。相津²⁾ は彼の文献にその全部の種を記載しているのでくわしくはその文献を参照されたい。この種によって相転移の上下の点群が判別されれば、結晶の性質を知ることが出来る。

3. フェロ結晶の例

フェロ結晶の実例を第 2 表に示す。この第 2 表における代表的な例に次に説明する。 $Ni_3B_7B_{13}I$ はボラサイトの種類であり、 $-209^\circ C$ 以下の相は完全強磁性、完全強誘電、完全強弾性体である。このボラサイトは種 $\bar{4}3m1'/Fm'2'$ に属する。この相は電場によって自発分極ベクトルを逆転させると、必ず自発磁化ベクトルが（自発分極ベクトルに垂直な面内で） 90° 回転し、逆に磁場によって自発磁化ベクトルを（自発分極ベクトルに垂直な面内で） 90° 回転させると必ず自発分極ベクトルが逆転する。

第 2 表 Ferroic crystal の実例

Ferro-Magnetic	Ferro-Electric	Ferro-Elastic	Chemical Formula	Temperature range ($^\circ C$)	Species
F	F	F	$Ni_3B_7O_{13}I$	$T < -209$	$\bar{4}3m1'/Fm'2'$
F		F	Fe_3O_4	$T < -154$	$m3m1'/Fm'm'/m(ss)$
	F	F	$Gd_2(MoO_4)_3$	$T < 159$	$\bar{4}2mFmm2$
		F	$(ND_4)D_2AsO_4$	$T < 30$	$\bar{4}2m1'/F222$
	F		$(SrBa)Nb_2O_6$	$T < 280 \sim 40$	$4/mmmF4mm$
P	F	F	$KNaC_4H_4O_6$	$-18 < T < 24$	$2221'/F2$
	F	P	$BaTiO_3$	$T < 120$	$m3m1'/F4mm$
P		F	VO_2	$T < 70$	$4/mmm1'/F2/m(s)$
	P	P	$Ba_2NaNb_5O_{15}$	$T < 300$	$4/mmm1'/Fmm21'(p)$
			SiO_2	$T < 573$	$6221'/F321'$
	F		$LiNbO_3$	$T < 1210$	$\bar{3}m1'/F3m$

F=Full, P=Partial

Fe_3O_4 magnetite の -154°C 以下の相は完全強磁性、完全強弾性体であり、種 $m3m1'/Fm'm'(ss)$ に属する。この種は 12 個の配向状態を持つ。

$\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 、この結晶は通常バナナと呼ばれている結晶で、光第二高調波発生用の結晶（第 1 表、3 階テンソル）として用いられる。本 $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 結晶の室温相は種 $4/mmm1'/Fm21'(p)$ に属する部分強誘電体、部分強弾性体、非強磁性体である。この結晶の斜方主軸を a, b, c とし、 c 軸を自発分極ベクトルの方向とし、 $a < b$ とする。直角座標軸 x, y, z を z 軸が原型相の 4 回軸に平行、 x 軸がフェロ相の m 面の一つに垂直であるとする。この種は 4 個の配向状態を持ち、 S_1 は $a//x$ かつ $Ps//+z$, S_2 は $a//x$, $Ps// -z$, S_3 は $a//y$, $Ps//+z$, S_4 は $a//y$, $Ps// -z$ となる。すると、電氣的（強誘電的）には S_1 と S_3 が一つのクラスタを作り、 S_2 と S_4 が別のクラスタを作る。機械的（強弾性的）には S_1 と S_2 , S_3 と S_4 が別々のクラスタを作る。この結晶は強誘電性と強弾性は共存しているだけで、結合していない。すなわち、電場で分極ベクトルを逆転させても歪みテンソルは変化しない。一方応力で歪みテンソルを 90° 回転させても分極ベクトルは関係せずである。

$\text{Gd}_2(\text{Mo}_4\text{O}_{13})_3$ は種 $\bar{4}2mFmm2$ に属し、完全強誘電体、完全強弾性体であり、これら両者は共存している。相転移温度は 159°C で、この温度より高温は $\bar{4}2m$ 、低温は $mm2$ に属する。本 $\text{Gd}_2(\text{Mo}_4\text{O}_{13})_3$ 結晶は電場で分極ベクトルを逆転させると、歪みテンソルも同時に逆転する。また、応力で歪みテンソルを逆転させると、分極ベクトルも同時に逆転する。

SiO_2 すなわち、水晶は 573°C において、相原型相間転移を生ずる。（一般に云われている α - β 相転移のことである。）

4. 双晶の観察法

以上に示した様にフェロ結晶は一般に相変態点を持ち、この相転移温度の上下にて点群が異なる。この場合、相転移温度以下の相は高温相に比較して対称要素が少ない。故に高温相から低温相に相転移を起こすと、一般に低温相は双晶構造を持つ。この双晶 (twin) は強磁性体では磁区、強誘電体では分域と称せられ、共に domain の訳である。すなわち、domain は双晶の特殊な例と考えれば良い。

この双晶を観察する方法として、a) 電子顕微鏡⁴⁾, b) x 線回折顕微鏡法⁴⁾, c) 化学腐食法⁵⁾, d) 粉末法⁶⁾, e) 露滴点⁷⁾, f) 光学顕微鏡法⁸⁾, g) 液晶法⁹⁾がある。次に順を追って観察法についてのべる。

a) 電子顕微鏡法

Tanaka³⁾ はチタン酸バリウム (BaTiO_3) の薄膜を透過顕微鏡にて観察した。このチタン酸バリウムは種 $m3m1'/F4mm$ に属し、相転移温度は 120°C である。第 4 図に

(a)

(b)

(c)

第4図 チタン酸バリウム薄膜の電子顕微鏡写真。a) (110-Bragg setting, b) 電子回折写真, c) a) の模式図 (Tanaka による。)

Tanaka の示した電子顕微鏡写真を示す。第4図 a は $(110)_p$ すなわち、等軸晶系の (110) 面と同じ正方晶系 (低温相) の面を用いて Bragg セッティングを行なった時の回折写真である。b は (001) 面上の 180° 双晶の電子回折写真である。c は a の写真を図式的に表らわしたものである。ここでは 90° 双晶と 180° 双晶が認められる。

b) X線回折顕微法

第5図に $Gd_2(MoO_4)_3$ の (001) 板写真を示す。上部 a) は直交ニコル下の双晶の例である。中央 b) はラング写真であり、左右方向が G_{220} である。この b) は a) の写真と同じ結晶であり、横方向に入った双晶のみ認められる。下部 c) のラング写真は上下方向が G_{220} であり、この場合は上下方向の双晶のみが見られる。この双晶 a) はの上下方向の双晶と一致する。本5図, b), c) において、白黒の条線模様が見られるが、この条線模様について次にのべる。

$Gd_2(MoO_4)_3$ は種 $\bar{4}2mFmm2$ に属することはすでにのべた。この $mm2$ の低温相では2つの配向状態を持つ。第6図にこの配向状態を示す。第6図において、a) は負の状態を示し、分極ベクトルは紙面に垂直で、紙面の表側から裏側に向きく。b) は正の状態で、自発分極ベクトルは紙面の裏側から表側に向いている。また、結晶格子の、

a)

b)

$\rightarrow$
 g_{220}

c)

$\uparrow$
 g_{220}

第5図 $Gd_2(MoO_4)$ 単結晶の双晶。a) 直交偏光下, b) ラング写真, c) ラング写真

第6図 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ の二つの配向状態における単位格子および自発分極ベクトルの方位。自発分極ベクトルは紙面に垂直で、(+)状態では紙面の裏側から表側に向き、(-)状態では逆である。(相津による)

第7図 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 単結晶の双晶関係

X, Y軸, すなわち, a, b の格子常数に約 10^{-3} 程度の差がある。この $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 単結晶の双晶面は面 (110) であり, この (110) 面にて双晶を作った時の状態を第7図に示す。第7図において, c軸は紙面に垂直である。正および負の結晶によって生じた [110] 方向と方向との差は $25'07''$ である。この角度の差によって白黒の条線模様が見られる。第8図に双晶の回折によるコントラストの付き方を示す。例えば, 正の双晶では上方向に回折し, 負の双晶では下方に回折を生ずるとする。黒い回折線は正と負の回折線が重さなった所, 白い所はこの両者共回折を起こさなかった所である。この白黒条線ペアの間隔は正負の双晶の幅によって決定される。

c) 化学腐食法

化学腐食法は結晶学的な正負の面における腐食速度の差を利用したもので, 光学的に区別の付かない双晶でも見わけることが出来る。例えば水晶の左右の区別, LiNbO_3 の双晶等も光学的に区別出来ない。また, 光学的に区別の出来る双晶でも, 腐食法を併用すれば, さらにくわしく双晶を観察することが出来る。第9図は $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 単結晶 (001) 面の腐食状態を示す。この第9図にて見られる上下, 左右に走る直線は双晶面である。これに対して双晶間を横切る線 1, 2 は反位相分域壁である。また, 1 は 2 よりも太く, はっきり見える。この 1 は負の面の場合である。正の (001) 面の場合は 2 に示す様に 1 ほどはっきりしない。その他, 正負の面における腐食速度が異なるために腐食孔の形, 分布も異なる。第10図に $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 単結晶の (110) 面における化学腐食写真を示す。本 (110) の場合は (001) 面に正負の区別があるから, 食像に上下の区別が生じ対称面ま

第 8 図 $Gd_2(MoO_4)_3$ 単結晶の白黒コントラストの説明図

0.1mm

第 9 図 $Gd_2(MoO_4)_3$ 結晶 (001) 面上の双晶および反位相分域 1: $(00\bar{1})$, 2: (001)

0.5mm

第 10 図 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶 (110) 面上の双晶。(食像の尾の方向にて判別出来る)

たは対称軸を持たない。例えば、第 10 図において、左側の食像は左上方に尾を持っている。しかし、右側では右下方に尾を持っているので、一見、面内に対称面が存在する様に見える。本図の中央部に上下に細い白線が見られ、この線上の食像は左上、右下共に尾を持っている。この白線は双晶面であり、この双晶面の左右にて $[001]$ の方向が 180° 逆軸している。

LiNbO_3 は種 $\bar{3}m1/F3m$ に属する。この結晶の双晶は c 軸の正負が逆転し、 a, b 軸の正負も同時に逆転する。この様な双晶は光学的に区別が付かない。しかし、結晶軸の正負により腐食速度が異なるので、食像の方向、速度によって双晶の区別が付く、例えば、第 11 図に示めす様な双晶とする。a) は X 方向から見た図で、食像の出方、速度の差が c 軸方向にあることを示している。b) は c 軸方向から見た図で、 y 方向の正負による腐食速度および (001) 面の食像の方向の差を示している。一般に本 LiNbO_3 の双晶構造は不規則な形が多く認められる。また、引上時に生ずる等温線と等しい双晶が見られ、結晶に同心円状の双晶が認められることもある。

その他、 BaTiO_3 の場合は HCl , HF の腐食液にて生じた双晶構造について Pearson⁶⁾ は報告している。水溶性結晶の場合は水を腐食液として用いられる。

第 11 図 LNbO_3 の食像による双晶の判別法。a) x 方向から見た図
b) z 方向から見た図

d) 粉末法

本粉末法はふりかけ法ともいわれる。この方法は強誘電体結晶の双晶に用いられる。すなわち、分極方向の異なる場合はチャージも異なる。この双晶上に例えば Pb_3O_4 、カーボンまたはリコピー液をふりかけると、正の分域の方に粉末が残る。この方法は c 軸方向が上下反転した場合、光学的に判別出来ない時に有効である。

粉末法を用いた実例を Pearson⁶⁾ が示している。彼によれば GASH (guanidinium aluminum sulfate hexahydrate) の (0001) 面上に黄色硫黄をふりかけると、負の結晶面上を硫黄が残る。 Pb_3O_4 を同一結晶上にふりかけると、正の結晶面上に残る。

e) 露滴法

この露滴法には固体を用いる方法¹⁰⁾、と液体を使用する方法がある⁷⁾。例えば、液体の方法は Fousek⁷⁾ らによって発表されている。この方法は強誘電体結晶を密封した容器に入れ、この容器の一端をゴム管等で露滴法に用いる飽和蒸気を含んだ容器につなぐ。但し、この液体は結晶を腐食させる様なものであってはならない。結晶の温度を蒸気の温度より数度低い温度に保つ。結晶を入れた容器の一方は空気溜めにつなぐ。この空気溜めの役目は試料容器に入って来る蒸気の量をコントロールするためのものである。この様にして試料を反射顕微鏡下にて観察する。本方法の場合、試料に落ちる水滴の大きさは $0.5 \sim 2.5 \mu$ の大きさである。Fousek の実験例は、TGS (triglycine sulphate) の場合、双晶壁にイソブチルアルコールが付き、レンズ状双晶、板状双晶を観察することが出来る。

f) 光学顕微鏡法

光学的、特に偏光下にて観察が出来るということは、同一平面内において複屈折に差があるということである。例えば、前に述べた LiNbO_3 の様な結晶は c 軸が 180° 回転した時以外の場合でなければ、光学的に観察することは出来ない。同様に $(\text{SrBa})\text{Nb}_2\text{O}_6$ の場合も同じである。第 12 図に c 軸が 180° , a, b 軸が 90° 回転した双晶の例を示す。この結晶は、 $\text{Gd}(\text{MoO}_4)_3$ の例である。本図において、縦に入った線および横に入った線は双晶面で、濃淡の一致した模様は同一双晶である。この場合、双晶面に接した左右または上下において光軸面が各いに 90° 回転しているので、複屈折の差が生じ直交偏光下にて区別することが出来る。

普通の常態では双晶を観察することは出来ないが、特殊な条件下にて観察することの出来る例を次に示す。水晶のドフィーネ双晶は Wooster¹¹⁾ らによって曲げ応力、振り応力、一軸性圧力を加えると双晶状態から単結晶に、逆に単結晶から双晶状態に変化させることが出来ると報告されている。しかし、この場合、双晶の移動は印加応力をはずし、弗酸で試料を腐食させて双晶の模様を観察している。しかし、相津¹²⁾ は直交偏光下にて、一軸性圧力を加えることにより、水晶を一つの配向状態に対応する単分域状態から他の配向状態に対応する単分域に変化させ、これを連続的に観察することに成功した。この方法は両配向状態が光弾性係数を異にすることを利用したものである。

g) 液晶法

液晶法は粉末法と光学顕微鏡法を併用した方法の一種と考えて良い。第 13 図にその

第 12 図 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶 (001)板の双晶。(透過直交偏光法)

第13図 液晶法の説明図 (古畑) a) 液晶をガラスではさんだ場合、液晶の軸は不規則、b) 強誘電体の表面に液晶をのせた場合、結晶の分極軸の方向と、液晶の軸の方向がそろう

方法を示す。a) はガラス板の間に液晶を入れた図である。この場合は液晶の軸方向はいろいろな方向を向いているので、直交偏光下では多結晶と同じ状態に見える。次に強誘電体の様な極性を持った結晶の表面に液晶をのせると、b) 図の様に電荷の差によって液晶の軸方向が異なる。この状態を直交偏光下で観察すると、分域すなわち、双晶によってレターデーションの差として現われる。この方法は特に光学的に観察出来ない双晶を光学的に観察する方法としてすぐれている。分解態は大体数 μ 程度である。

5. 結 言

本報告では主として相転移に伴なわれる双晶についてのべて来た。この相転移自体に関しては相津の提案したフェロ結晶の理論により、点群がわかれば、大体どの様な相転移を持つか、また、どの様な性質を持つか、ということも同時に知ることが出来るようになって来た。このことは結晶を応用する立場、結晶の性質を知ろうとする人達にとって非常に重要なことである。元来、結晶の双晶は応用する立場では非常に困った物として取りあつかわれて来た。例えば、水晶の双晶は発振器として使用出来ない。また、磁性結晶、誘電体結晶もポーリングを行ない単分域にした単結晶にしなければ応用出来ないという問題があった。フェロ結晶の理論から、双晶、双晶壁の移動等を応用しようとする考えが出て来た。例えば、我々は $\text{Gd}_2(\text{M}_2\text{O}_4)_3$ の双晶壁を電気的に移動させることにより、光シャッターとして応用することに成功した。この様に双晶を利用、応用するためにはこれらの双晶自体をよりくわしく知る心算があり、これらの観察法も積極的に用いられる様になって来た。今後、鉱物学も双晶という立場で見

なおす時にここで筆者がのべて来たことを利用される様に希望する。

最後にフェロ結晶の理論をわかり易く説明され、本発表を許可された理博相津主任研究員に対して心から感謝の意を表する。また、双晶の観察法について説明、討論をお願いした古畑主任研究員に対して感謝する次第である。

参 考 文 献

- 1) 相津敏一郎： フェロ結晶の理論，日本物理学会誌，28，No. 5，339-351 (1973)
- 2) Aizu, K. Possible species of ferromagnetic, ferroelectric and ferroelastic crystals. Phys. Rev. B. 2, No. 3, 754-772 (1970)
- 3) Tanaka, M. and Honjo, G.: Electron optical studies of barium titanate single crystal films. Jour. Phys. Soci. Japan. 19, No. 6, 954-970 (1964)
- 4) 柏田，芦田，岸野： X線トポグラフ法による $Gd_2(MoO_4)_3$ 単結晶の欠陥の観察，第17回人工鉱物討論会講演要旨集，109，(1972)
- 5) 芦田，古畑，長妻，檜岡： $Gd_2(MoO_4)_3$ の食像の観察，第4回結晶成長国内会議講演予講集，76，(1972)
- 6) Pearson, G.L. and Feldmann, W.L.: Powder-pattern techniques for delineating ferroelectric domain structures. J. Phys. Solid. 9, 28-30 (1958)
- 7) Fousek, J., Safrankova, M. and Kaczer, J.: A new dew method for revealing ferroelectric domains. Applid Phys. Lett. 8, No. 8, 192-194 (1966)
- 8) 芦田佐吉： モリブデン酸ガドリニウム単結晶の光学的欠陥，第15回人工鉱物討論会講演要旨集，53，(1970)
- 9) Furukata, Y. and Toriyama, K.: New liquid-crystal method for revealing ferroelectric domains. Appl. Phys. Lett. 23, No. 7, 361-362 (1973)
- 10) Toshev, D.: Detection of domain structure in ammonium fluoberyllate structure. Soviet Phys. Cryst. 8, No. 2, 87-88 (1963)
- 11) Wooster, W.A., Wooster, N., Rycroft, J.L. and Thomas, L.A.: J. Instn. Elec. Engrs. Pt. III A, 94, 927 (1947)
- 12) Aizu, K.: Second-order ferroic state shifts. Jour. Phys. Soci. Japan, 34, No. 1, 121-128 (1973)

(昭和49年10月17日受理)