KTa_xNb_(1-x)O₃ 及び Ba₂NaNb₅O₁₅ に於ける相転移と双晶

Phase Transition and Twinning of

KTa_xNb_(1-x)O₃ and Ba₂NaNb₅O₁₅

高 須 新 一 郎 (Shinichiro Takasu)*

福 田 承 生 (Tsuguo Fukuda)*

武 居 文 彦 (Fumihiko Takei)*

KTa_xNb_(1-x)O₃(KTN) 及び Ba₂NaNb₅O₁₅(BNN) は、ともに光電子工学用材料として、最近注目されている強誘電体結晶である¹⁾²⁾³⁾。KTN は x によって転移点が変わり、 $x=0.6$ 附近で室温附近で転移し、高温相は等軸晶系常誘電体で、低温相は正方晶系強誘電体である。BNN は第1の転移点が約 560°C 附近にあり、常誘電体から強誘電体に転移する。第2転移点は約 250°C で、強誘電体のまま正方晶系から斜方晶系へ転移する。KTN はペロブスカイト形構造、BNN はタングステンブロンズ形構造をとる。

両者の単結晶は通常次の方法で育成される。

KTN: 過剰の K₂CO₃ を加えた Ta₂O₅ と Nb₂O₅ を充分混合し、白金ルツボを用い溶解した後除冷しつつ種子結晶を用い育成する Kyropoulos 法によって作製した。第1図に示す様に KTN は、KNbO₃-KTaO₃ 系に属するために、現実の晶出条件では初期晶出相と後期晶出相の差を完全になくする事は困難である。又温度引上速度等の引上げ条件の変動により成分変動も惹き起される⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾。BNN: 所定化学量論比の BaCO₃, Na₂CO₃, Nb₂O₅ を混合仮焼したものを白金ルツボに入れ加熱溶解せしめ、種子結晶を用い引き上げるチョクラルスキ法によって育成した。KTN ほどではないが、引き上げ中の温度の変動等の原因により必ずしも一定の成分のものが育成されるとは限らない⁶⁾⁷⁾⁸⁾。

観察用試料は、KTN では育成結晶そのままの成長軸に対し平行な側面を、BNN 結晶では、c 軸引き上げ結晶から C 面板を切断製作して使用した。温度変化は第2図に

* 東芝総合研究所

第1図 $\text{KNbO}_3\text{--KTaO}_3$ 状態図

第2図 試料の加熱

1. 対物レンズ, 2. 8. 石英ガラス窓
3. 5. 均熱用石英板
4. 試料, 6. 断熱材 7. ヒーターブロック 9. 10. ウォータージャケット, 11. 熱電対

示す小型電気炉を顕微鏡ステージにセットして用いた。レターデーションRは、ベレク型コンペンセータにより、双晶数は引き伸ばした写真上で測定した。映画はアリフレックス 16 を用い撮影した。撮影条件は、光クサビ型露光計により決定した。使用フ

写真1 KTN 集片双晶の温度変化 (16mm シネより)

1. 昇温による白濁の消失 2. 白濁消失時の双晶の消滅
3. 温度降下時に於ける双晶の発生

写真2 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ の双晶消失と二軸性から一軸性
への転移の関係 (16mm シネより)
No. 1 の + 附近でコノスコープ観察

フィルムは、コダック社トライX、同カラーネガ、富士リバーサル R-40、同R-250 を条件、目的により使い分けた。拡大撮影にはアダプタを作り、東京光学マイクロレンズ及びライツユニバーサルステーズ用レンズを使用した。

実験結果の一部を写真1、写真2及び第3図に示す。各結果及び解析の詳細については別途報告にゆずり、ここではそのまとめたものについてのべる。

第3図 BNN の光軸角 ($2V$), レターデーション (R), 双晶数 (n) と温度の関係

KTN の 場 合¹²⁾

1. KTN の転移に伴う白濁とその消失は、転移に伴う集片双晶の発生と消失により説明出来る。

2. 双晶の大きさは、結晶の成長条件により異なる。今結晶の成長方向に x をとり、その方向に沿った T_c の変化を測定し、

$$\kappa = \Delta T_c / \Delta x$$

をとれば、 κ の大なるものは双晶が小さく、 κ の小なるものは双晶が大きい。同一結晶内でも同様な結果が得られた。

3. 同一結晶内で、昇温による白濁、すなわち双晶の消失は単調一様に連続して起らない結晶が多い。

4. 双晶の発生及び消失する個所は略々一定している。種々の点から考えて、その個所は、 $\text{KTa}_x\text{Nb}_{(1-x)}\text{O}_3$ の x の変化の大なる点であろう。したがって、その様な点では compositional stress が大であると思われる¹³⁾。

5. 転移後双晶数は温度の低下に従がい増加するが、ある温度より下ではその増加は起らない。

BNN の 場 合

1. BNN に対しても、KTN とほぼ同様な転移と双晶の関係が見られる。
2. $2V$, R , 双晶数は温度の一価函数である。第3図参照。
3. 双晶が発生すると、アイソチャイヤーに異常が観測される。
4. 双晶の発生は、光学的な測定、たとえば $2V$ の変化、 R の変化より得られる転移点より約 10°C 程度下で起る。
5. 場所により双晶境界、形状、双晶密度が異なる。
6. 低温相から高温相に転移した後、 $20\sim 50^\circ\text{C}$ の間、大きな領域の僅かな光学的

な差異が認められる個所がある。この領域は低温相ではなく、高温相の光学的性質を示す。KTN でも同様である。

BNN 数似の結晶に対する観測、測定もほぼ同様な結果が得られた。従ってKTN, BNN 及びその類似の結晶に対し次の様にいえる。

1. 電界並びに外力等が加わっていない状態では、上記の如き結晶は、双晶の発生消失点も含め、相転移はほぼ可逆的に起る。

2. 相転移に伴う双晶は、光学的に認められる転移点の 5~10°C 下で発生する。転移点附近に於ける格子常数変化が極めて小さい事などを考え合わせると、この類縁の結晶に対する転移に伴う双晶は、転移後双晶発生迄の温度差による歪の集積を打消す為に発生すると考えられる。

3. 成分変化の大なる所では、高温相から低温相に転移した後に発生する歪に、compositional stress がつけ加わる為に¹³⁾、その歪を相殺する様に発生する双晶はその数が多く、転移後双晶発生までの温度差が小さくなる。このように考えると種々の現象を説明出来る。

以上の点は、歪の解析、格子常数の変化等まだ種々の研究方法により確認されねばならない点が多々あるが、転移点附近の連続的な拡大観察が相転移、双晶発生に対しかなりの寄与をなし得る例として報告した次第である。

文 献

- 1) 新関暢一：日本結晶学会誌 **9**, 28 (1967)
- 2) " 応用物理 **38**, 812 (1969)
- 3) 小出重直外：東芝レビュー **24**, 1516 (1969)
- 4) R. L. Barns : Mat. Res. Bull. **2**, 273 (1967)
- 5) S. A. Levy & R. Gashler : Mat. Res. Bull. **3**, 417 (1968)
- 6) 平野, 福田, 小出：応用物理 **38**, 928 (1969)
- 7) 福田, 小出, 平野：応用物理 **38**, 995 (1969)
- 8) A. C. Pastor, R. C. Pastor & B. H. Soffer : Mat. Res. Bull. **1**, 205 (1966)
- 9) 武居, 高須：第12回人工鉱物討論会(東京) (1967)
- 10) L. G. van Uitert, H. J. Levinstein, J. J. Rubin, C. O. Capio, E. F. Dearborn & W. A. Bonner : Mat. Res. Bull. **3**, 47 (1968)
- 11) R. R. Zupp, J. W. Nielsen & P. U. Vittorio : J. Cryst. Growth, **5**, 269 (1969)
- 12) 高須, 福田：第13回人工鉱物討論会(東京) (1968)
- 13) W. R. Wilcox : Mat. Res. Bull. **2**, 121 (1967)