変位型強誘電体及び反強誘電体のキュリー・ワイス温度を支配する因子

五十嵐 香・河本 邦仁・柳田 博明

(東京大学 工学部 工業化学科)

A Factor Correlating with Curie-Weiss Temperatures of Displacive-Type Ferroelectrics and Antiferroelectrics

Kaoru IGARASHI, Kunihito KOUMOTO and Hiroaki YANAGIDA

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo)
3-1, Hongo 7-chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113

Physical factors correlating with the Curie-Weiss temperatures of displacive-type ferroelectrics and antiferroelectrics were surveyed. For oxide compounds with perovskite and tungsten-bronze structures, the covalent bond energy between an A-site ion and an oxygen ion was found to show a high correlation with their Curie-Weiss temperatures. Effective charges of the ions in these compounds, which were estimated by an extended Sanderson's theory, supported highly covalent nature of their chemical bonding. Relation between Curie-Weiss temperatures and ion radii were also examined.

[Received November 20, 1986; Accepted January 22, 1987]

Key-words: *Ferroelectrics, Antiferroelectrics, Curie point, Curie-Weiss temperature, Covalent bond energy, Effective charge, Ionic radius, Perovskite structure, Tungsten-bronze structure*

1. 緒 言

強誘電性に関する理論的研究は様々な角度からなされてきたが、キュリー点における変位型相転移の原因を理論的に解明しようとする試みは概して3種類ある。一つ目は分極崩壊とも称される考え方で、強誘電性が生じる際に起こる結晶のひずみを誘起する因子を分極による静電エネルギーに求め、ひずみを妨げる因子を弾性エネルギーに求める方法を取っている¹⁾。二つ目はCochran²⁾による格子力学的研究である。格子振動における T_0 モードの温度依存性が大きいことに着目したものである。三つ目はShuklaとSinha³⁾、KristoffelとKonsin⁴⁾、Bersuker⁵⁾によるもので、ペロブスカイト型チタン酸塩の強誘電相における格子のひずみを、 TiO_6 配位八面体におけるTiイオンの擬Jahn-Teller効果であるとする理論である。

本研究は実際の強誘電体及び反強誘電体のキュリー点を物質によって高い、又は低い値にする因子を問題にしようとしている。上述の理論は実際の様々な物質に適用して、物性定数の物質間の相違を論じることが困難なことが多い。本研究は既に知られている強誘電体及び反強誘電体を結晶化学的に調べることによって、どのような元素の組み合わせが高キュリー点の物質を作るかを明らかにしようという試みである。ペロブスカイト型酸化物を中心に、変位型の1次相転移を起こす結晶について述べる。

2. ペロブスカイト型酸化物の強誘電体と常誘電体の構造的相違

ペロブスカイト型の常誘電体である SrTiO_3 は立方晶系であり、 TiO_6 八面体も SrO_{12} 多面体もひずんでおらず、金属原子はその配位多面体の中心に位置する¹²⁾。常誘電体の中にもひずんだ格子を持つものは多く、 CaTiO_3 ⁶⁾と GdFeO_3 ⁷⁾はその代表例である。これらの場合、 TiO_6 あるいは FeO_6 の八面体はほとんどひずまずに傾いていて、CaあるいはGdを取り囲む12個の酸素が作る配位多面体の方が大きくひずんでいる。 CaTiO_3 と GdFeO_3 の主な違いは八面体の傾く方向の違いである。 GaFeO_3 型のペロブスカイトには SrCeO_3 、 SrZrO_3 、 SrHfO_3 、 CaHfO_3 、などがあり、 GdFeO_3 型のものには GdAlO_3 、 LaScO_3 、 NdScO_3 、 YAlO_3 、などがある⁸⁾。

一方、強誘電体については、Megaw¹³⁾が BaTiO_3 の TiO_6 八面体のひずみと、配位八面体内でのTiの変位を指摘した。この点にだけ注目すると、ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 のB原子の挙動だけが問題となるかに見えるが、チタン酸塩の中にも強誘電体になるものと常誘電体のものがあるのであるから、A原子の挙動も無視できない。

3. イオン半径とキュリー・ワイス温度の関係

AO_{12} 多面体や BO_6 八面体のひずみやすさを結晶化学的に考える場合、Pauling¹⁰⁾の提唱した配位多面体の安

Fig. 1. Ionic radii in perovskite-type oxides vs. Curie-Weiss temperature.

定性をイオン半径比で評価する方法を適用してみる必要がある。Pauling は 6 配位ならば陽イオンと陰イオンの半径比が 0.41~0.73 のとき安定になるという扱い方をしている。ここではこの考え方を少々拡張して、半径比 r_B/r_O が安定性評価のためのパラメーターになり得るのではないかと予想した。

仮に酸素イオン半径がどのペロブスカイト化合物においても同じ大きさであるとするならば、 r_B/r_O は r_B だけによって決定される。図 1 はペロブスカイト型酸化物の強誘電体及び反強誘電体のキュリー・ワイス温度とイオン半径⁽⁴⁾の関係をプロットしたものである。ここに挙げた物質に関するかぎりでは両者の間にはっきりとした相関性があるとは言えない。

4. 強誘電性発現のための A イオンの役割

例えば、チタン酸塩の中にも強誘電体の BaTiO_3 などと、強誘電相の存在しない CaTiO_3 などがあることを見れば A イオンの役割は無視できないのだが、それについて論じられたことはあまりなかった。

ペロブスカイト構造 ABO_3 、層状ピスマス構造

$\text{Bi}_2\text{A}_{x-1}\text{B}_x\text{O}_{3x+3}$ 、タングステン・ブロンズ構造 AB_2O_6 、パイロクロア構造 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ は、変位型の強誘電相が出現し得る代表的な結晶構造である。これらの構造に共通する点は、6 配位のサイトのほかに 15~8 配位という大きい配位数のサイトを有することである。イオンが大きい配位数を取ると、その配位多面体の内側に空間的余裕ができてイオンの変位を容易にするのでありと考えられる。A イオンの配位数が 8 のパイロクロア構造では $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ くらいしかなく、6 配位のイルメナイト構造でも LiNbO_3 と LiTaO_3 の二例しか強誘電相を持つ組成は見いだされていない。このリチウム化合物では Li イオンが小さいことが寄与していると思われる。

しかし、空間的余裕があれば常に配位多面体がひずむわけではないから、A サイトにおける格子のひずみの必要条件は他に求められねばならない。格子のひずみを妨げるのは弾性力であるから、これを評価することを次に試みる。弾性力は短距離力であるから隣接原子間の結合状態と関係している。それについて次章に述べる。

5. キュリー・ワイス温度と共有結合エネルギーの相関関係

Pauling⁽⁵⁾ は異なる原子間の共有結合エネルギーを両原子の同一原子間共有結合エネルギーの相乗平均として求めることを提唱した。しかし、Pauling は異原子間結合に生じる極性の存在を考慮しなかった。Sanderson⁽¹¹⁾ は極性結合の結合距離が非極性共有結合半径の和よりも小さい傾向のあることに着目した。結合距離が短くなれば結合力は常に大きくなる。この点に関して彼は Pauling の方法を以下のように修正した。例えば化合物 AO (分子又は結晶) の A-O 結合における共有結合エネルギーは

$$E_{\text{cov}}(\text{A-O}) = \sqrt{E_{\text{A-A}} E_{\text{O-O}}} \frac{r_{\text{cA}} + r_{\text{cO}}}{R_{\text{A-O}}} \quad (1)$$

となる。ここで $E_{\text{A-A}}$ 、 $E_{\text{O-O}}$ は非極性単結合 A-A、O-O の共有結合エネルギー、 r_{c} は原子の非極性共有結合半径、 $R_{\text{A-O}}$ は化合物 AO における実際の結合距離である。もし A' と O の電気陰性度が等しいならば

$$E_{\text{cov}}(\text{A'-O}) = \sqrt{E_{\text{A'-A'}} E_{\text{O-O}}} \quad (2)$$

となるはずである。しかし実際には電気陰性度は原子によって異なるので、一般に結合は極性を帯びている。(1) 式における $(r_{\text{cA}} + r_{\text{cO}})/R_{\text{A-O}}$ は共有結合エネルギーの極性による変化を表現している。Sanderson はこの方法を種々の 2 元素化合物に適用した。

本研究においてはこの方法を複合酸化物に適用することを試みた。ペロブスカイト構造 ABO_3 の場合に多少問題となるのは、立方晶以外の結晶系をとるときに A-O 結合距離が 1 種類ではないことである。例えば BaTiO_3 には室温において $R_{\text{A-O}}$ の値が 3 種類ある⁽²⁰⁾。

Fig.2. Covalent bond energy of A-O bonds vs. Curie-Weiss temperatures for perovskites ABO₃.

1: PbTiO₃, 4: SrTiO₃,
2: (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃, 5: KNbO₃,
3: BaTiO₃, 6: NaNbO₃

Table 1. Nonpolar covalent radii r_c and homonuclear covalent single bond energy E_{A-A}

	$r_c / \text{\AA}$	$E_{A-A} / \text{kJ mol}^{-1}$
Li	1.34	118.4
Na	1.54	75.3
K	1.95	55.2
Ca	1.74	143.1
Sr	1.91	136.0
Ba	1.98	104.2
La	1.69	242.7
Cd	1.46	136.0
Pb	1.47	85.8
Bi	1.46	127.2
Ti	1.32	57.7
Zr [†]	1.45	181.6
Sn	1.40	155.6
O	0.70	140.2

Ref.11, [†] Ref.17.

しかし、それらの差は小さいので平均値を取っても E_{cov} の値はあまり変わらない。平均値は

$$R_{A-O} = V^{1/3} \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (3)$$

として求めた。V は単位格子 ($Z=1$) の体積である。正方晶では $V=a^2c$ 、菱面体晶では大部分のものが $\alpha \approx 90^\circ$ であるため $V \approx a^3$ となる。斜方晶 ($Z=2$) では擬単斜晶として $a' \approx a/\sqrt{2}$, $b' \approx b/\sqrt{2}$, $c' = c$, $\beta \approx 90^\circ$, $V \approx a'b'c'$ のように格子定数を取れる場合が多い。そのほかの計算に必要な値を表1に載せた。

図2にペロブスカイト構造をとるチタン酸塩及びニオブ酸塩のキュリー・ワイス温度 T_0 と共有結合エネルギー $E_{\text{cov}}(\text{A-O})$ の間の関係をプロットしたものを示す。両者の間にきれいな直線的相関性のあることが分かる。更に表2にBサイトの元素の等しい三つの組について、

Table 2. Actual bond length R_{A-O} , calculated covalent bond energy $E_{\text{cov}}(\text{A-O})$, Curie-Weiss temperature and Curie point.

	R_{A-O}^+ / $\text{\AA}$	$E_{\text{cov}}(\text{A-O})$ / kJ mol^{-1}	T_c^+ / $^\circ\text{C}$	T_0^+ / $^\circ\text{C}$
PbTiO ₃	2.81	85	490	480
(K _{0.5} Bi _{0.5})TiO ₃	2.79	94	380	?
(Na _{0.5} Bi _{0.5})TiO ₃	2.75	101	320	210~280 ^{††}
BaTiO ₃	2.84	114	120	115
SrTiO ₃	2.76	131	—	-240
CaTiO ₃	2.70	128	—	—
(Li _{0.5} La _{0.5})TiO ₃	2.74	129	—	—
(Na _{0.5} La _{0.5})TiO ₃	2.74	123	—	—
(K _{0.5} La _{0.5})TiO ₃	2.77	122	—	—
PbZrO ₃	2.92	81	230	190
BaZrO ₃	2.96	109	—	—
SrZrO ₃	2.90	124	—	—
CaZrO ₃	2.84	122	—	—
Pb(Zn _{0.33} Nb _{0.67})O ₃	2.87	83	140	135
Ba(Zn _{0.33} Nb _{0.67})O ₃	2.89	122	—	—

[†] Ref.9, ^{††} Ref.19

Fig.3. Covalent bond energy of A-O bonds vs. Curie-Weiss temperatures for perovskite-type solid solutions.

a: $(1-x)\text{PbTiO}_3\text{-}x\text{SrTiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)
b: $(1-x)\text{PbTiO}_3\text{-(Li}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{TiO}_3$ ($0 \leq x < 0.6$)
c: $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-}x\text{Sr}_{0.5}\text{NbO}_3$ ($0 \leq x < 0.6$)

● ■ □, for $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$.
Ref.9.

T_0 と $E_{\text{cov}}(\text{A-O})$ の関係を示す。これらはBサイトの元素が同じであるならば、 $E_{\text{cov}}(\text{A-O})$ の大きい物質ほどキュリー・ワイス温度が低い、又は強誘電的相転移を起こさないことを表している。表2には相転移の起こる温度 (キュリー点 T_c) も参考のために載せた。

図3は固溶体においても同様の相関が見られることを表している。破線は図2内の実線と同一である。プロットした点は $x=0, 0.25, 0.75, 1$ の固溶体に対応する。 $(1-x)\text{A}'\text{B}'\text{O}_3\text{-}x\text{A}''\text{B}''\text{O}_3$ 系における $E_{\text{cov}}(\text{A-O})$ は $E_{\text{cov}}(\text{A}'\text{-O})$ と $E_{\text{cov}}(\text{A}''\text{-O})$ の平均値として算出した。すなわち

$$E_{\text{cov}}(\text{A-O}) = (1-x) \sqrt{E_{\text{A}'-\text{A}'} E_{\text{O-O}}} \frac{r_{\text{c}_\text{A}'} + r_{\text{c}_\text{O}}}{R_{\text{A-O}}} + x \sqrt{E_{\text{A}''-\text{A}''} E_{\text{O-O}}} \frac{r_{\text{c}_\text{A}''} + r_{\text{c}_\text{O}}}{R_{\text{A-O}}} \quad (4)$$

図2における $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ も(4)式で $x=0.5$ とすれば求められる。固溶系 c はAサイトに空孔を持っている。 E_{cov} は結合のAvogadro数当たりの量であるので、 $(1-x)\text{A}'\text{B}'\text{O}_3 - x\text{A}''\text{B}''\text{O}_3$ に対して、

$$E_{\text{cov}}(\text{A-O}) = \left\{ (1-x) \sqrt{E_{\text{A}'-\text{A}'} E_{\text{O-O}}} \frac{r_{\text{c}_\text{A}'} + r_{\text{c}_\text{O}}}{R_{\text{A-O}}} + xy \sqrt{E_{\text{A}''-\text{A}''} E_{\text{O-O}}} \frac{r_{\text{c}_\text{A}''} + r_{\text{c}_\text{O}}}{R_{\text{A-O}}} \right\} \frac{1}{(1-x)+xy} \quad (5)$$

となる。 c の系も図中において、他の物質と同様の相関を示す位置を占めている。これまで一般に格子欠陥の存在はキュリー点を大きく変化させると言われてきたが、それを定量的に評価する方法がないという点で他の物質の場合と事情は同じであった。しかし、ここに示した結果は、欠陥の存在よりも結合の方がむしろ重要であることを示唆していると思われる。

B-O結合のエネルギーにも言及しておく必要があると思われる。例えば PbTiO_3 の $E_{\text{cov}}(\text{Pb-O})$ が $85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であるのに対して $E_{\text{cov}}(\text{Ti-O})$ は $91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ という同程度の値である。Bサイトイオンと酸素イオンの結合の共有エネルギー $E_{\text{cov}}(\text{B-O})$ のキュリー・ワイス温度 T_0 の関係を表3に示す。AサイトがPb, Baの二つのグループそれぞれにおいて、 $E_{\text{cov}}(\text{B-O})$ の大きい物質ほど T_0 が低いか、又は強誘電的相転移が起こらない傾向が見られる。しかし、ここに挙げていない $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ などのようなd電子の挙動が問題となるような遷移金属イオンを含むものに関しては、そのような傾向は見られないようである。遷移金属元素については、計算に必要な同種原子間の非極性共有エネルギーのデータも不足しており、まだ十分な議論はできない。

図4はタングステン・ブロンズ構造 AB_2O_6 を持つ強誘電体について、共有結合エネルギー $E_{\text{cov}}(\text{A-O})$ とキュリー・ワイス温度の関係をプロットしたものである。この構造の場合、A-O結合の結合距離を格子定数から求めることができないので、 $R_{\text{A-O}}$ はAとOのイオン半径の和として求めた。イオン半径はShannonの値を用いた。 BaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 , CaNb_2O_6 は単独では強誘電体になり得ず、固溶体の形でしか強誘電性を発現し得ないことが報告されている。この構造においてもペロブスカイト構造と同様な相関関係のあることが示された。

電気陰性度の異なる複数の元素を含む化合物は、完全なイオン性にも完全な共有結合性にもなり得ず、必ず両方の性質を兼ね備えている。PaulingやShannonなどが提出しているイオン半径の値もそういう実際の物質に

Table 3. Calculated covalent bond energy $E_{\text{cov}}(\text{B-O})$, Curie-Weiss temperature and Curie point.

	$E_{\text{cov}}(\text{B-O})$ / kJ mol^{-1}	T_C / $^\circ\text{C}$	T_0 / $^\circ\text{C}$
PbTiO_3	91	490	480
$\text{Pb}(\text{Sn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$	120	295	290
PbZrO_3	152	230	190
BaTiO_3	90	120	115
BaZrO_3	150	—	—
BaSnO_3	158	—	—

† Ref. 9

Fig. 4. Covalent bond energy of A-O bonds vs. Curie-Weiss temperatures for tungsten-bronze-type oxides.

1: PbNb_2O_6 , 4: $(\text{Pb}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$,
2: $(\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3})\text{Nb}_2\text{O}_6$, 5: $(\text{Pb}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Nb}_2\text{O}_6$,
3: $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Nb}_2\text{O}_6$,

Ref. 9.

対して与えられたものである。したがってイオン間の結合における共有結合の成分を論ずることには何ら問題はない。また、幾つかの元素にとっては共有結合半径は仮想的な値となっていることは言うまでもない。

陽性の元素と陰性の元素の電気陰性度の差が大きい化合物ほどイオン性が強い。ペロブスカイト型酸化物は大部分のものがTiやNbのように電気陰性度の比較的小さい陽イオンを含むために、むしろ共有結合性が強いと言える。その様子は後に示す。したがって隣接原子間の結合において共有結合性が支配的になっている。一方、HarrisonとPhillips^[6]が報告しているように、共有結合物質において共有結合エネルギーは力の定数と比例する。このことを考え合わせると、格子ひずみを妨げる弾性力は共有結合エネルギーによって評価され得ることが分かる。格子ひずみが生じにくい結晶ほどキュリー・ワイス温度は低いので、共有結合エネルギーはキュリー・ワイス温度との間に相関関係を持つことになると考えられる。

この論文で扱った物質の共有性が強いことを以下に示す。Sanderson は 2 元素化合物におけるイオンの有効電荷を求めることに比較的成功している。それによれば、まず分子（化合物）の電気陰性度 S_m というものを仮定し、構成元素の電気陰性度 S の相乗平均として定義した。“化合物 AO の電気陰性度”は

$$S_{AO} = (S_A S_O)^{1/2} \quad (6)$$

となる。更にイオンの有効電荷 Z^* は次のように計算される。

$$Z_A^* = \frac{S_{AO} - S_A}{\Delta S_A}, \quad Z_O^* = \frac{S_{AO} - S_O}{\Delta S_O} \quad (7)$$

ここで ΔS_A は中性原子 A が他と結合して化合物 m を形成し、その際に電子 1 個を放出したとき $\Delta S_A = S_m - S_A$ となる値である。この値は元素によって異なる。Sanderson は多くの元素に ΔS を与え、 Z^* の評価に成功している。これから求められる簡単な分子の電気双極子モーメントは実測値と非常によく一致する¹⁷⁾。著者はこの方法をより複雑な化合である複合酸化物に適用することを試みた。例えば $(A_x A'_{1-x}) BO_3$ については

$$Z_A^* = \frac{(S_A^x S_{A'}^{1-x} S_B S_O^3)^{1/5} - S_A}{\Delta S_A}$$

のようにして各イオンの Z^* を求めた。その結果を表 4 に示す。これらのイオンの有効電荷は形式電荷に比べてかなり小さい。酸素について見れば 25% 程度であり、共有結合性が強いということになる。

表 4 の値はペロブスカイト化合物について既に報告されている値（例えば Ref. 18）と比べるとかなり小さいことが分かる。これについては現段階では適当な判断基

Table 4. Effective charges of ions in each site.

	$\bar{Z}_A^*$	$\bar{Z}_B^*$	Z_O^*
PbTiO ₃	0.33	0.82	-0.38
(K _{0.5} Bi _{0.5})TiO ₃	0.93	0.63	-0.47
(Na _{0.5} Bi _{0.5})TiO ₃	0.69	0.68	-0.44
BaTiO ₃	1.02	0.54	-0.52
SrTiO ₃	0.87	0.60	-0.49
CaTiO ₃	0.77	0.64	-0.47
(Li _{0.5} La _{0.5})TiO ₃	1.05	0.55	-0.52
(Na _{0.5} La _{0.5})TiO ₃	1.06	0.54	-0.52
(K _{0.5} La _{0.5})TiO ₃	1.26	0.48	-0.55
PbZrO ₃	0.28	0.99	-0.41
BaZrO ₃	0.95	0.69	-0.55
SrZrO ₃	0.81	0.75	-0.52
CaZrO ₃	0.71	0.81	-0.50
Pb(Zn _{0.33} Nb _{0.67})O ₃	0.37	0.68	-0.34
KNbO ₃	1.49	0.43	-0.59
NaNbO ₃	1.13	0.54	-0.54

準を持ち合わせていないので、拡張的に用いた上記の方法は“提案”の域を出ないかもしれない。

6. 総 括

変位型の強誘電体及び反強誘電体に関して、どのような元素の組み合わせがキュリー点の高い、又は低い化合物を作るのかということを明らかにしようと試み、以下の結果を得た。

(1) ペロブスカイト構造 ABO₃、タングステン・ブロンズ構造 AB₂O₆ に関して、A-O 結合の共有結合エネルギーの大きい化合物ほどキュリー・ワイス温度が低いか又は強誘電相を持たないことを表す直線の相関関係が得られた。

(2) これらの物質においては共有結合性が支配的であることを示すために、Sanderson の方法によるイオンの有効電荷の算出を提案した。共有結合性の強い物質では力の定数と共有結合エネルギーが比例関係にあるので、共有結合エネルギーの大きい化合物は結晶のひずみを妨げる因子としての弾性力が多い。したがってキュリー・ワイス温度が低くなる。

文 献

- 1) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **78**, 748-61 (1950).
- 2) W. Cochran, "The Dynamics of Atoms in Crystals", Edward Arnold, London (1973) Ch. 10.
- 3) G. C. Shukla and K. P. Shinha, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1837-47 (1966).
- 4) N. Kristoffel and P. Konsin, *Phys. Stat. Sol.*, **21**, K 39-43 (1967).
- 5) I. B. Bersuker, *Phys. Lett.*, **20**, 589-90 (1966).
- 6) H. F. Kay and P. C. Bailey, *Acta Cryst.*, **10**, 219-26 (1957).
- 7) S. Geller and E. A. Wood, *Acta Cryst.*, **9**, 563-65 (1956).
- 8) F. S. Galasso, "ファインセラミックスの結晶化学", アグネ技術センター (1984) pp. 192-212.
- 9) "Landolt-Börnstein", III, Vol. 3, Ed. by K.-H. Hellwege and A. M. Hellwege, Springer-Verlag, Berlin (1969) pp. 16-89, 217-368.
- 10) L. Pauling, "Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, New York (1960) Ch. 13.
- 11) R. T. Sanderson, "Chemical Bond and Bond Energy", Academic Press (1976) Ch. 3, 6.
- 12) F. W. Lytle, *J. Appl. Phys.*, **35**, 2212-15 (1964).
- 13) H. K. Megaw, *Nature*, **155**, 484-85 (1945).
- 14) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B 25**, 925-46 (1969).
- 15) L. Pauling, "Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, New York (1960) Ch. 3.
- 16) W. A. Harrison and J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 410-11 (1974).
- 17) P. T. Sanderson, "Inorganic Chemistry", Reinhold (1967) Ch. 6.
- 18) F. Gervais, *Solid State Commun.*, **18**, 191-98 (1976).
- 19) 坂田好一郎, 学位論文 (東北大学) (1968) pp. 39-42.
- 20) F. Jona and G. Shirane, "Ferroelectric Crystals", Pergamon Press (1962) pp. 153-55.