

蛍光 X 線ホログラフィーによる BaTiO₃ の相転移挙動の観測

Phase transition behavior of BaTiO₃ observed by X-ray fluorescence holography

川村啓介¹、西川修平¹、松本 亮平¹、林 好一^{1,*}、木村耕治¹、八方直久²

¹名古屋工業大学、〒466-0855 名古屋市昭和区御器所町

²広島市立大学、〒731-3194 広島市安佐南区大塚東 3-4-1

Keisuke KAWAMURA¹, Shuhei NISHIKAWA¹, Kouichi HAYASHI^{1,*}, Koji KIMURA¹,
Naohisa HAPPO²

¹Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa-ku, Nagoya 466-0855, Japan

²Hiroshima City University, 3-4-1 Otsuka-Higashi, Anza-Minami-ku, Hiroshima 731-3194, Japan

1 はじめに

自発分極をもつ結晶、すなわち極性結晶に外部から自発分極と反対方向の電場を加えるとき、自発分極の方向が反転するならば、この結晶を強誘電体といい、その性質を強誘電性という。強誘電体研究には古い歴史があり、研究の進展にともなって色々な種類の相転移がつきつぎに発見され、今日の構造相転移と称される概念が次第に形成されてきた。

強誘電性現象は、ロッシェル塩 NaK(C₄H₄O₆)·4H₂O、KDP (KH₂PO₄ リン酸 2 水素カリの略称) が強誘電性を示すことが発見された。その後、世界で三つ目に発見された強誘電体がチタン酸バリウム BaTiO₃ である。

チタン酸バリウム BaTiO₃ のようなペロブスカイト型強誘電体を示す強誘電性相転移の機構に再び関心が集まっている。強誘電性相転移とは、秩序変数が自発分極で、その分極揺らぎが相転移に向かって発散して格子が不安定になる相転移を指す。優れた電場応答を示す強誘電体は、誘電率を利用したコンデンサーや、圧電定数を利用したピエゾ素子・トランスデューサ・ソナー素子として広く応用されている。

BaTiO₃ は典型的なペロブスカイト型強誘電体にもかかわらず、強誘電体として強誘電相での自発分極の方向が、正方晶相では立方晶相の <100> 方向のうちの 1 つ、斜方晶相、菱面体晶相ではそれぞれ立方晶相の <110>、<111> 方向の 1 つと各相で異なっている。また各相では、自発分極の方向に沿って、Ti 原子と O 原子が立方晶相の原子位置から互いに逆方向へと変位するという完全な変位型の説と、正方晶において、微視的に見た Ti 原子の変位の方向は <111> 方向ではあるが、それらの組み合わせによってマクロな分極が <100> 方向になっているというような考え方するという秩序・無秩序型のような振舞いをする説の両方が唱えられている。

そこで、本研究では、BaTiO₃ の Ba 原子や Ti 原子に着目して蛍光 X 線ホログラフィーの実験を行い、得られた原子像について強度や位置について詳細な

解析を行う。それらの結果から、BaTiO₃ が完全な変位型強誘電体なのか、秩序・無秩序型のような性質を持つのかという観点をもとに、BaTiO₃ の分極や Ti 原子と Ba 原子の変位についての解明を目的とする。

2 実験

本研究では、BaTiO₃ を試料として BL-6C にて実験を行った。この試料は、東北大学の津田健治教授から提供を受けたものである。この試料は、Top Seeded Solution Growth 法 (種付け溶液成長法) によって育成された単結晶であり、試料のサイズは 5.0 × 5.0 × 1.0 mm³ である。本実験においては、温度による相転移等などが原因で起こる変化を観察するために試料の温度を室温だけでなく、220K や 100K という低温にする必要があった。そこで吹付式低温装置 Cryostream800 を用いて試料に窒素ガスを吹き付けて、試料の温度を 220K や 100K に冷却した。XFH 測定は Ba-Lα, Ti-Kα を 10.5 keV - 14.0 keV (0.5 keV steps) の入射 X 線エネルギーで 8 回測定を行った。

3 結果および考察

Ti まわりの (110) 面の Ba の第一近接原子を拡大した原子像とその強度プロファイルを図 1, 2 に示す。強度プロファイルは、原子像の緑線に対して矢印で示す方向を横軸としている。この原子像の強度プロファイルを見ると、室温や 220K に比べ、100K の原子像強度が大幅に低くなっていることが見受けられる。また、100K では、約 0.3 Å の大きさで原子像が二つに分裂しているのに対して、220K では 100K の分裂しているピークの内、外側の位置でのみピークを持ち、室温では、100K の分裂しているピークの中心あたりでピークを持つことが分かる。

結果から実際にシミュレーションで原子モデルの再現を行った。まず、Ba 原子 1 個と Ti 原子 2 個が <111> 方向に連なっているという簡単なモデル (図 3-(a)) で、Ti まわりの第一近接の Ba の原子像の分裂が

再現できるかという検証を行った。100Kでの原子像の分裂の大きさの実際に100Kのような分裂が再現できたのは、0.18Åということが分かった。次に、先ほどのTiを0.18Å変位させるというモデルを参考にし、Ba原子1個Ti原子8個というBaTiO₃の単位胞の大きさまでに拡張してTi原子を0.18Å変位させても、TiまわりのBaの原子像が分裂したままであるかを確認した。その時のモデルを(図3-(b))に示す。原子像を見ればわかる通り、先ほどまでのBa1個Ti2個のモデルでは再現できていた原子像の分裂がなくなっている。これは単位胞の大きさまでモデルを拡張したことで、Baに対して<111>方向にあるTiだけでなく、<111>方向以外にもあるTiの影響を受けて、原子像の分裂が再現できなくなったと考えられる。

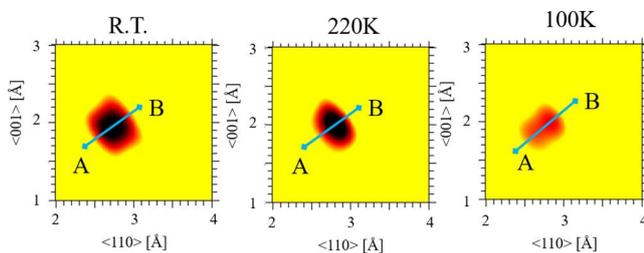


図1：各温度におけるTiから見たBaの原子像(110)面(実験値)

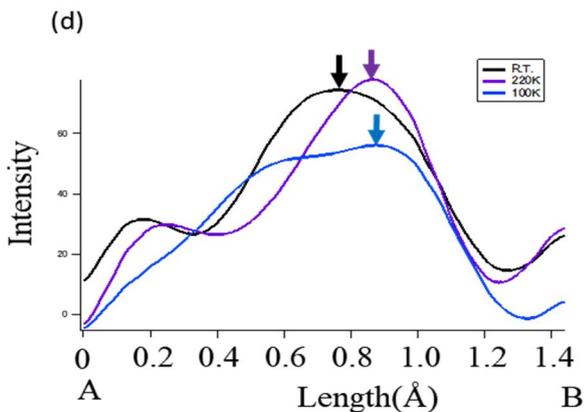


図2 各温度における原子像強度

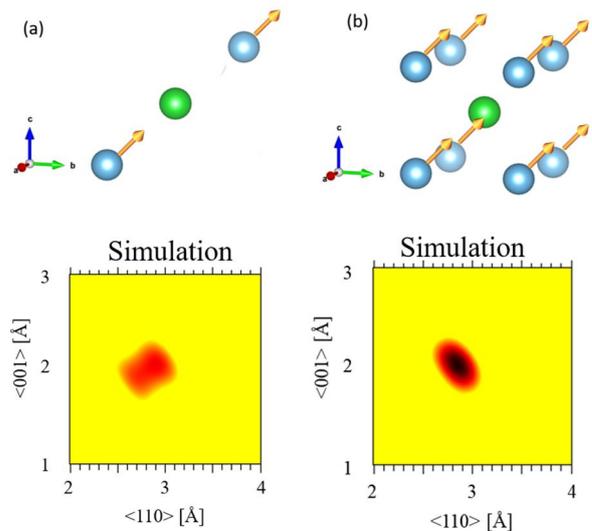


図3：100Kにおける原子像とシミュレーション
(a) Ti 1個 Ba 2個の原子モデル(Ti 0.18Åシフト)
(b) Ti 1個 Ba 8個の原子モデル(Ti 0.18Åシフト)

4 まとめ

原子像の分裂は、Ba1個Ti2個の簡単なモデルにおいて、Tiをそれぞれ<111>方向に0.18Å変位させたときに再現することができた。

しかし、モデルをBa1個Ti8個という単位胞の大きさまで拡張すると分裂が見えなくなった。これは、モデルを拡張したことで原子像の分裂に関与しない原子による影響だと考えられる。そのため、<111>方向の塊を揺らがすことで分裂に関与しない原子の影響のみ弱めようと試みたが、揺らぎを1.0Åほどにしないといけなかったため、Tiの<111>方向の変位以外の寄与が示唆される。

今後、得られた知見を活かし、実験の結果と合致するようなモデルを300K、220K、100Kごとに構築し、最終的にBaとTiのシフトの方向や大きさがどのようになっているのかということの解明していくことが望まれる。

参考文献

- [1] J. Harada, T. Pedersen and Z. Barnea: Acta Cryst. A26, 336 (1970).
- [2] A. W. Hewat: Ferroelectrics 6, 215 (1974).
- [3] G. H. Kwei, A. C. Lawson, S. J. L. Billinge and S. -W. Cheong: J. Phys. Chem. 9977, 2368 (1993).

* khayashi@nitech.ac.jp