

外95-19

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>の不整合-整合相転移  
に関する研究

申請者

森 茂生

SHIGEO MORI

1995年10月

不整合構造とは、一種の変調構造とみなすことができ、基本格子の周期に対して非整数倍の周期を持つ変調波の出現により特徴づけられる。このことから、不整合構造の特徴を理解するうえで最も重要な対称性は結晶のもつ「並進対称性」である。このような不整合構造および不整合-整合相転移は低次元電気伝導体をはじめ種々の物質において見いだされており、それらの特徴および微視的構造の詳細についての知見を得ることは「固体物理学」の分野においてひとつの重要な課題である。特に、強誘電体においては不整合構造の出現および不整合-整合相転移にともなう誘電率等の物性的特徴に関しては数多くの研究が行われているものの、相転移にともなう微視的構造の変化や物性との相関に関しては現在のところ十分には理解されていない。そこで、本研究では強誘電体における不整合構造および不整合-整合相転移に伴う微視的構造の変化ならびに物性的特徴との相関についてより深い理解を得るために、不整合相転移での「並進対称性」の変化に加えて、「点群」の変化をともなうタングステンカーボン型強誘電体である $Ba_2NaNb_6O_{16}$ (B S N)を取り上げ研究を行った。具体的には、まず、B S Nの不整合構造の出現および不整合-整合相転移にともなう微視的構造の変化について透過型電子顕微鏡を用いて調べ、その特徴についてキツツタルグーランクウ理論により理論的に検討を行った。さらに、得られた実験結果および理論による解析結果をもとにして、微視的構造と物性との相関関係についても検討を行った。

本論文は、7章から構成されている。これら各章の内容は次の通りである。

第1章「序論」では、研究の背景と目的、概要に関して述べた。まず、強誘電体における不整合相転移および不整合-整合相転移に関する従来の研究について概観し、本研究で取り上げるB S Nの不整合構造、不整合相転移および不整合-整合相転移の位置づけを行った。さらに、B S Nの不整合相を理解するうえでの問題点である1q状態、2q状態および準整合状態さらにはメモリー効果について概説を行った後、これらの問題点を解く糸口として、不整合相転移にともなって出現するデイスコメソシュレーションと強弾性分域との相互作用、さらにこれらに影響を与える因子の可能性について検討を行うことの重要性を指摘した。

第2章「 $Ba_2NaNb_6O_{16}$ の不整合相および不整合-整合相転移のその場観察」では、「並進対称性」の変化にともなって出現するデイスコメソシュレーションと「点群」の変化にともなって生じる強弾性分域間の相互作用に着目し、不整合構造および不整合相転移にともなう微視的構造の変化の詳細について調べた。具体的には、B S Nの不整合構造の問題点である2q状態、1q状態および準整合状態の詳細を透過型電子顕微鏡を用いて明かにした。まず、室温における不整合構造の特徴について超格子暗視野法および高分解能電子顕微鏡法を用いて調べた。その結果、室温での不整合構造は巨視的な強弾性分域による双晶構造からなること、各分域が[100]方向にのみ不整合な周期をもつ1q状態として特徴づけられることを確認した。また、各分域中には $2\pi/4$ の位相すべりをもつデイスコメソシュレーションも観察された。ここで、デイスコメソシュレーションと強弾性分域との相互作用に着目すると、デイスコメソシュレーションは強弾性分域壁において完全に分断され、また、ピック止めされている。このこと

は、デイスコメソシュレーションと強弾性分域との間には強い相互作用が存在することを示している。そこで、デイスコメソシュレーションと強弾性分域との相互作用の詳細および不整合相転移、不整合-整合相転移にともなう微視的構造の変化について調べるために、相転移のその場観察を行った。得られた微視的構造の変化は以下の通りである。試料を高温相から冷却すると、相転移温度直下である553Kにおいてまず約20nmというメソスコピック系の大きさをもつ2種類の強弾性分域からなる微細分域構造が出現する。この微細分域構造の特徴は、隣合う強弾性分域において結晶方位が互いに90°異なるにもかかわらず、その界面は明瞭ではなく散漫であるということである。ここで、各分域は[100]方向にのみ不整合な周期を持つ1q状態として特徴づけられる。しかしながら、その大きさは約20nmと小さく、結果としてこの微細分域構造は平均構造として[100]方向および[010]方向に不整合な周期をもつ2q状態とみなしえることが明かとなった。また、デイスコメソシュレーションは各分域において明瞭に観察されるが、微細強弾性分域と基本的に相互作用しないことがわかった。不整合相内において温度を低下させていくと、2種類の強弾性分域の一方が優勢的に成長するとともに、<110>方向に延びた板状の微細分域構造が形成される。その特徴は双晶面として(110)面をもつものの、その界面は明瞭ではなく湾曲していることである。また、この板状微細分域もデイスコメソシュレーションとは相互作用しないことが示された。さらに、温度を低下させると約503Kにおいて大きな分域構造の変化が見いだされた。つまり、板状微細分域構造は消失し、新しく巨視的な強弾性分域構造が形成された。この分域構造の変化は昇温および降温過程において可逆的に起こることが明かとなった。このことから、この分域構造の変化は“分域構造相転移”として特徴づけられる一種の相転移とみなすことができる。さらに、この分域構造相転移を介して、デイスコメソシュレーションは完全に強弾性分域壁において分断されると同時にピック止めされており、前述したように準整合状態においてデイスコメソシュレーションと強弾性分域との間には非常に強い相互作用が存在している。

第3章「 $Ba_2NaNb_6O_{16}$ における不整合相転移および強誘電相転移のTa置換効果」では、B S Nの不整合相転移と強誘電相転移との相関を明らかにするために、B S NのNbイオンをTaイオンで置換することによって得られる $Ba_2NaNb_{6(1-x)}Ta_xO_{16}$ (x=0.57; B S N T)を用いて、強誘電相転移および不整合相転移にともなう微視的構造の変化について調べた。まず、B S N Tは室温で強誘電かつ不整合状態であることがわかった。そこで、試料を加熱し、相転移のその場観察を行った結果、373Kにおいて強誘電分域は消失したが、強弾性分域およびデイスコメソシュレーションは何ら変化を示さなかった。一方、B S Nの不整合相で見いだされた微細分域構造と同一の分域構造が493Kにおいて出現した。この結果は、不整合相転移にともなう微視的構造の変化がB S NとB S N Tにおいて同一であることを示している。結局、強誘電相転移と不整合相転移の間には全く相関はなく、独立に起こっていることが理解された。

第4章「 $Ba_2NaNb_6O_{16}$ のメモリー効果と微視的構造」ではB S Nの不整合相において見いだされているメモリー効果と微視的構造との相関について明らかに

するために、不整合相転移のその場観察を行った。本章で用いたメモリー試料は不整合相内の温度である533Kにおいて72時間保持することによって得られたものである。室温での微細分域の観察の結果、巨視的な強弾性分域構造に加えて、(110)方向に伸びた板状の微細分域構造が見いだされた。また、その特徴から、この分域構造はBSNの533K近傍で出現する板状微細分域構造と同一のものであることがわかった。さらに、相転移のその場観察の結果、この板状微細分域構造は昇温および降温過程において可逆的に出現することが見いだされた。これらのことから、板状微細分域構造とメモリー効果の間には直接的な相関の存在が明かとなつた。すなわち、板状微細分域構造の安定化がメモリー効果を引き起こしていることになる。また、板状微細分域構造の安定化は結晶中に含まれる可動イオンであるNaイオンの再分布によるものであると考えられる。これらのこととは、デイスコメソシュレーションと強弾性分域との相互作用、さらにはNaイオンの分布との相関がメモリー効果の直接の要因であることを示している。

第5章「キソツフルクーランゲリ理論を用いた不整合-整合相転移の解析」では不整合構造の特徴である不整合度および超格子反射強度の温度依存性、デイスコメソシュレート構造の特徴さらに不整合-整合相転移についてキソツフルクーランゲリ理論を用いて解析を行い、実験結果との比較および検討を行った。本解析では一次変調波に加えて3つの高次変調波を考慮に入れたキソツフルクーランゲリ自由エネルギーを展開し、不整合構造の特徴について解析を行った。解析の結果、冷却過程における不整合度および一次変調波による超格子反射強度の温度依存性は本理論により充分再現できることがわかった。さらに、不整合相と整合相の自由エネルギー曲線を求めた結果、約500Kにおいて両自由エネルギー曲線は交差することが見いだされた。このことは、BSNは一次の不整合-整合相転移を500Kにおいて起こすことを示している。ここで、この500Kが分域構造転移との転移点と一致している。また、無処理試料とメモリー試料での自由エネルギーの係数の比較から、メモリー効果の特徴についても理論的な解析を行った

第6章では、第2章、第4章および第5章において得られた結果をもとに不整合相転移にともなう微視的構造の変化と物性との相関について検討を行った。まず、本研究で提案している“分域構造転移”は本物質に存在すべきである不整合-整合相転移での不連続な自発歪の飛びに関係していることを指摘した。メモリー効果に関しては、板状微細分域のNaイオンの再配列による安定化に加え、短時間ではNaイオンの有効拡散は生じることはないという事実に基づき、この現象が生じる機構を示した。結局、デイスコメソシュレーションと強弾性分域との相互作用さらにはNaイオンの分布との相互作用が、BSNの不整合構造および不整合-整合相転移で、1q状態、2q状態、準整合状態、メモリー効果および“分域構造相転移”を理解するうえで最も重要な因子であることを結論した。

第7章「総括」では、本研究の成果について総括を行った。