

チタン酸鉛単結晶について

野村昭一郎・沢田正三

On The Single Crystal of Lead Titanate

Shoichiro NOMURA & Shozo SAWADA

Abstract: Single crystals of lead titanate were prepared by a method using PbCl_2 flux from the mixture of PbO and TiO_2 . We observed the crystals obtained under the crossed nicols and recognized miscellaneous patterns of domain structure as in the case of barium titanate. When the crystal is heated above 530°C , the patterns disappear suddenly at this temperature and the sight of microscope becomes dark. The ratio of the crystal parameters resulted from the angle of domain patterns with the crystal edge was compared with the one due to the X-ray analysis.

(Received May 6, 1952)

§ 1. 緒論

チタン酸バリウム型の強誘電体の研究が進むにつれて、鉛イオンの演ずる役割が注目されるようになった。即ち Ba^{2+} のかわりにそれ以外のアルカリ土類金属 Sr^{2+} , Ca^{2+} などを部分的に入れた固溶体はその Curie 点 (120°C) が低温側に移動するに反し、 Pb^{2+} の場合には逆の方向即ち高温側に移動することが見出され、純粹のチタン酸鉛では約 500°C 近傍までその転移点が上昇することが見出された^{(1)・(2)}。更にこの転移点に於ける比熱の異常、熱膨脹、格子常数の異常が観測せられ現在ではチタン酸鉛はチタン酸バリウム型の強誘電体であると考えられている。常温に於て $a=3.819\text{\AA}$, $c=4.141\text{\AA}$ という値はチタン酸バリウムに比し大きな格子の歪を持っていることを示し⁽³⁾、従つて種々の性質に於てチタン酸バリウムの示す特異性が拡大されてあらわれると考えることが出来る。然し現在迄に行なわれた実験は磁器に対するもので単結晶の作製も未だ行なわれていないようであり、分域構造その他に関しても不明である。筆者らはチタン酸鉛単結晶の作製を種々の方法を用いて試みた。その光学的な観察により

チタン酸鉛単結晶はチタン酸バリウムに認められるような分域を持つていることを確めた⁽⁴⁾。W. O. Statton らがチタン酸バリウムに対して試みた如く⁽⁵⁾、 PbTiO_3 以外の結晶も得られる。

§ 2. 結晶の作製法

チタン酸鉛結晶の製作法に関しては G. Tamman が PbO と TiO_2 とより作製したと報じている⁽⁶⁾ 以外は殆ど見当らない。筆者らは一応チタン酸バリウム単結晶の作製方法を踏襲して製作を試みた。チタン酸バリウム単結晶作製の場合には溶剤として Na_2CO_3 又は Na_2CO_3 と K_2CO_3 との混合物を用いる方法と BaCl_2 を用いる方法とがある⁽⁷⁾。 Na_2CO_3 を用いる場合には我々は還元性気圏の中で Ni ルツボを用い BaCO_3 , TiO_2 , Na_2CO_3 の混合物を熔融し反応せしめたのであるがチタン酸鉛の場合にはこの方法では適當ではない。すなわち今の場合は BaCO_3 のかわりに PbO を用いる訳であるが、還元性気圏のため反応中に金属鉛が遊離してルツボの Ni と反応し、これを破損させてしまう。即ち Pb 原子は Ba 原子の場合とは異り比較的陰電性が強いいため、このような状態が生じてくる。黒鉛ルツボを用いればルツ

ポの破損はまぬがれ得るが遊離状態で析出することはさけることが出来ない。次に BaCl_2 に対応するものとして鉛の塩化物としては PbCl_2 が存在する。 PbCl_2 は斜方晶系に属し白色針状又は板状の結晶で融点は BaCl_2 に比し低くて 500°C 位であり、沸点は 950°C である。然し 800°C 附近より徐々に蒸発をはじめる。従つて PbCl_2 , PbO , TiO_2 の適当なモル比の混合物を加熱して行つた場合、 PbO と TiO_2 とが反応をおこし始める温度に達すると一方では PbCl_2 が蒸発しはじめるという困難さが生じてくる。然し一方チタン酸バリウムの場合とは違いチタン酸鉛自身約 1250°C で融けることより、反応が比較的低温よりはじまると考えられるので、我々はこの方法を主として用いてチタン酸鉛の単結晶化を試みた。今チタン酸鉛 ($\text{PbO} + \text{TiO}_2$) と PbCl_2 の共融曲線を考えると、部分的に例えば $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$ 或は $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$ などの成分を持つた化合物が出来るため極小点が存在することが考えられるが、大局的には第 1 図の如くなるものと考えられる。但し

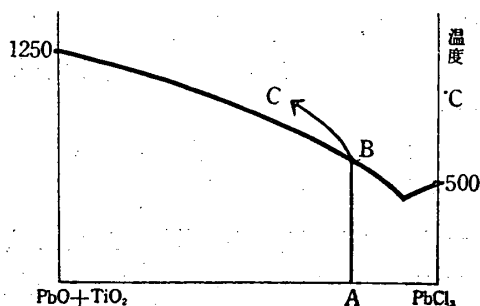


Fig. 1

$\text{PbO} + \text{TiO}_2$ 即ち純粹のチタン酸鉛の融点を 1250°C , PbCl_2 のそれを 500°C とした。勿論前に述べた如く PbCl_2 は 800°C 附近より蒸発をはじめ PbO もほんの少量 (800°C で 0.2%, 900°C で 2%) 蒸発するので、その点は含みに入れる必要がある。今 PbCl_2 に富んだ点 A の比率の混合物を加熱すると B 点に達し全部溶解する。更に温度を上げると PbCl_2 の蒸発のため矢印の方向に沿って成分比がずれて行く。今温度の上昇速度が適当であれば B 点が C 点に移動する過程で PbO と TiO_2 との反応が行なわれあたたかも水溶液より溶媒の蒸発により塩が析出する如く PbTiO_3 の結晶が析出すると考えられる。実際には約 3 モ

ルの PbCl_2 と PbO , TiO_2 を夫々 1 モル加えた場合には、最大 1mm 程度のチタン酸鉛単結晶が出来た。 PbO と TiO_2 のモル比は大体 1:1 を用いたが、2 モルの TiO_2 を用いた場合には PbTiO_3 とは成分の違つた結晶が出来てくる。またこの比率を逆転した場合には 1:1 の場合と同じ結晶の外に無定形の残存物が析出する。 TiO_2 のモル比が多くなるにつれ熔融液の内部に於ける化学反応速度がおそくなる。容器としてはうわ薬を塗つた磁製のるつぽを用い、ニクロム線電気炉で温度調節を行つた。 500°C より 900°C まで約 5~7 時間で加熱した。 PbCl_2 の蒸気のためニクロム線が犯され炉心管を 2 重にしても 2 回か 3 回で取換える必要が生じた。 BaCl_2 が水溶性であるのに対し、 PbCl_2 は殆ど水に溶けないので、この場合 PbCl_2 をあらい落すことは出来ない。

PbO と TiO_2 を直接白金電気炉中で熔融させた後、徐冷することにより透明オレンジ色の単結晶を得ることも出来る。然しこの場合 PbO がルツボを侵し、ために不純物が製成物に混入するおそれがある。

§ 3. 製成物

一般にチタン酸バリウムの場合には強電性を持つた正方晶系の結晶の外に六方晶系、三斜晶系の製成物が出る⁽⁶⁾。チタン酸鉛の場合には第 2 図 (a) に示す如くさいころ型の八つの角がかけた外見六方晶系を思わせるものが単独に又は (b) の如く群晶をなして生ずる外にごくまれに (c) に示すような針針の結晶が生ずる。矩形状のものもあるが薄い板状のものは殆ど存在しない。色は黄色である。 $\text{PbO} : \text{TiO}_2 = 1 : 2$ の場合には (d) 図に示す如く細長い針状の型をしたものが多い。チタン酸鉛はチタン酸バリウムと違い室温では

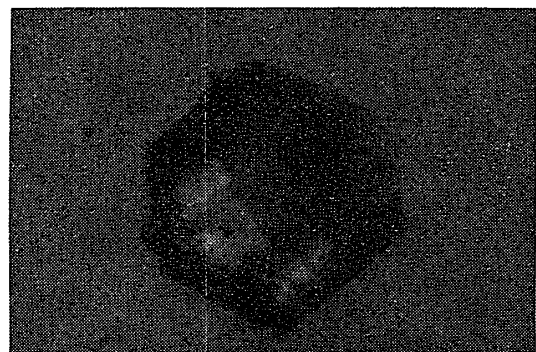


Fig. 2 (a)



Fig 2. (b)

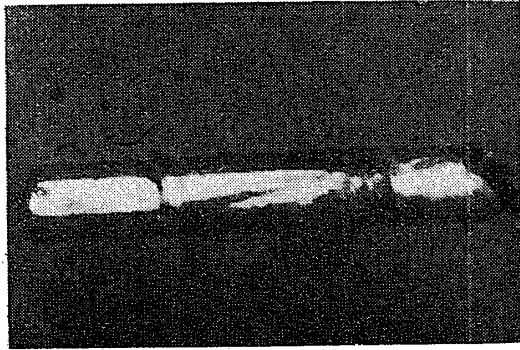


Fig 2. (c)

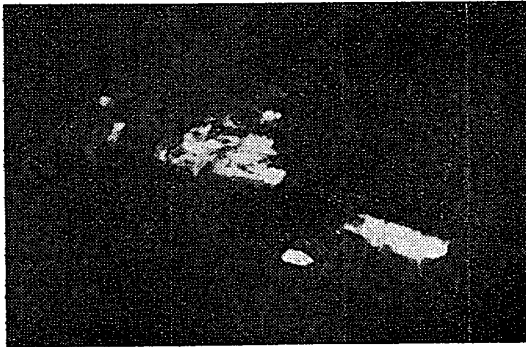


Fig 2. (d)

cubic から約 6.4%ずれるので溶液から得られる結晶が強電性の PbTiO_3 と原子の配列が異なることも予想されるので、製成物を確かめるために磁器試料及び製成単結晶の粉末写真を室温で撮ってみた。第 3 図 (a), (b) は夫々磁器 PbTiO_3 及

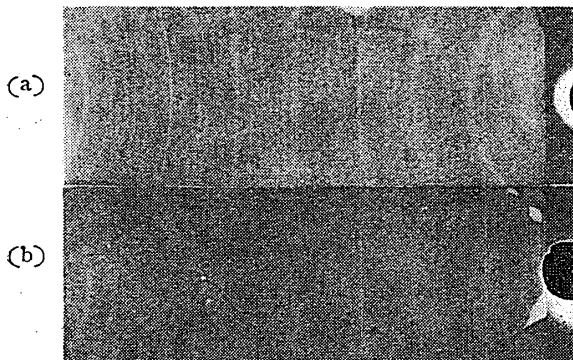


Fig 3.

び第 2 図 (a) のような製成物の写真である。用いた波長は銅の K_α であつてこの両者は全く同じ様子を示している。(b) に示された単結晶が強誘電的性質を持つものであることは、後で述べる如く偏光顕微下の観察に於て約 500°C で等方晶系に転移を起すことから明となる。これに対し第 2 図 (c) に示された結晶は何ら変化を示さない。

§ 4. 分域構造

第 4 図 (a), (b), (c), (d), (e) は上の方法で得られた結晶を直交ニコルを通して観察した写真である。チタン酸バリウムに見られるような平行な巾の狭い extinction や、巾の広い extinction, 或は結晶全体が一様に緑色に見えるものなど、分域構造と思われる模様が観察される。然し薄い板状の結晶が得られないために事情はそれ程明白で

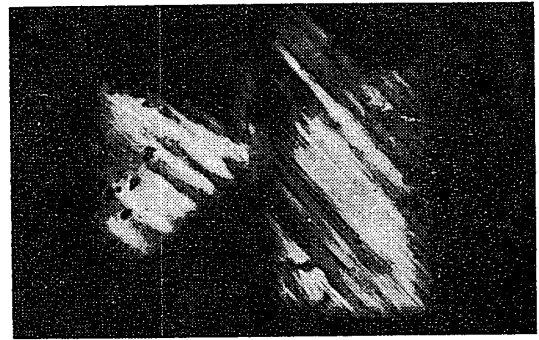


Fig 4. (a)

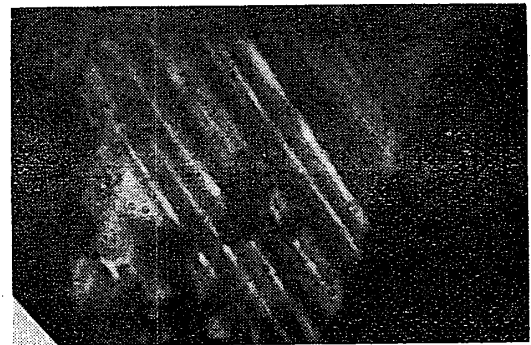


Fig 4. (b)

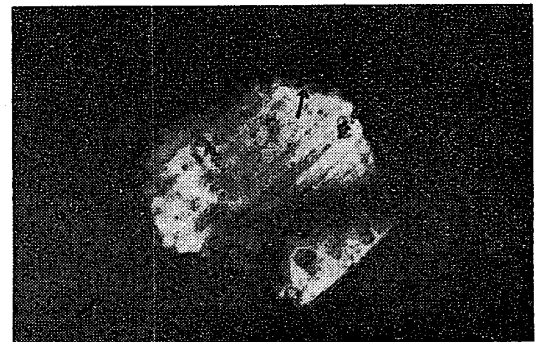


Fig 4. (c)



Fig 4. (d)



Fig 4. (e)



Fig 4. (f)

はない。更に上にのべた如く多くの結晶が第2図(a)の如き外形を持っているため、観察方向に就いて一応吟味する必要がある。即ちチタン酸バリウムの場合には実際に得られる結晶ではすべて結晶軸が直交ニコルの面と平行であるが、今の場合には必ずしもそうではない。(a)はチタン酸バリウムに見られる普通の 45° parallel extinctionに相当するもので外縁と約 $43^\circ 50'$ の角度を持っている。(c)は第2図(a)の結晶に見られる模様であつて結晶の主軸が矢印の方向にあり、これと約 $33^\circ 45'$ の方向に細い線が走っている。第2図(a)の角度を測定すると大体 $\alpha=114^\circ$ 、 $\beta=123^\circ$ が得られる。今チタン酸鉛を〔110〕方向から観察したとし、壁開面が第5図の如くであつたと

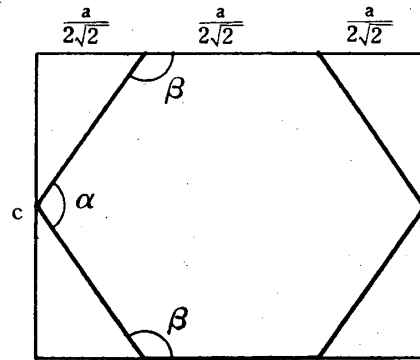


Fig 5.

すると $\alpha=114^\circ 20'$ 、 $\beta=122^\circ 50'$ となり上述の値とよく一致する。この場合には主軸が直交ニコルの面と 45° だけ傾いていると考えなければならぬ。従つて $43^\circ 13'$ の角度をなす parallel extinctionはこの方向では後述の如く $33^\circ 36'$ の角度で観測される筈であつて上述の観測値はこれとよく一致する。これらの pattern は 530°C 附近までは殆ど変化はないが、 530°C に達すると突然消滅し視野は一様に暗黒になる。而も結晶の或る部分より将棋の駒を倒すように次々と消えてゆくのが観測される。上下の際は十数度の温度履歴が観測される。(f)は(b)を一度 Curie 点以上に上げた後再び室温までもどした際得られた pattern である。顕微鏡下で観測中、非常に小さな結晶であつたが、変態点を通過する際視野が暗黒になると同時にステージ上に於て移動したものがあつた。結晶をガラス板の間にさしはさみ圧力を加えると境界の移動が観測せられるが、圧力が小さい時は可逆的な変化を示し、力を取り去ると再びもとの位置に復帰した。

§ 5. 考察

チタン酸鉛の磁器試料に対してその比熱、熱膨脹の異常及び格子常数の温度変化が測定され、チタン酸バリウムと同じ型の強誘電体であつてかつチタン酸バリウムに見られる種々の異常の量があるかに大きいことを見出している⁽²⁾。今チタン酸バリウムに於ける如くチタン酸鉛も Curie 点以下で分域構造に分れているとすれば、その際分極の連続性及び変形の連続性が成り立っていないからならぬ⁽⁹⁾。もつとも分域に分かれた方が結晶全体のエネルギーが小さくなるという点に関しては何等保証はないが、正方晶系の範囲に於ては第

6 図の如く (101) 面がその条件を満足する。室温に於ては $a = 3.891 \text{ \AA}$ $c = 4.141 \text{ \AA}$ であるから [001] 方向と双晶の境界面がなす角は $\delta = \tan^{-1}(a/c) = 43^\circ 13'$ となり、

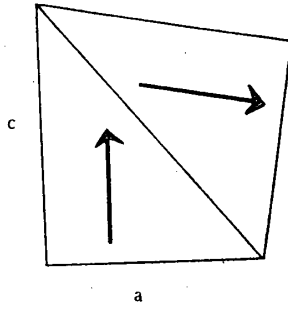


Fig. 6.

相隣る分域の自発分極の方向は直角よりも $3^\circ 34'$ だけずれていることになる。これはチタン酸バリウムの $38'$ に較べ非常に大きな値となつてゐる。第 4 図 (a) はこれに相当するものと思われる。即ちこれを [100] 又は [010] 方向より観測したことに相当し第 7 図に示す如くなる。上述のように多くの結

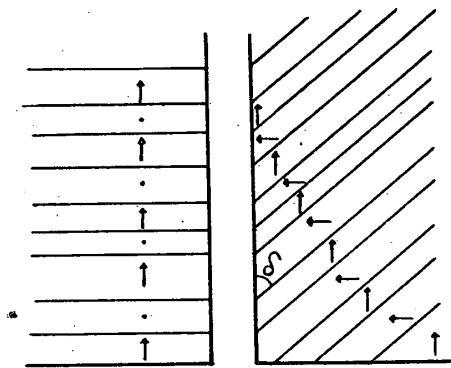


Fig. 7.

晶ではこれを [110] 方向より観測することとなるので分極の方向大いさは第 8 図に示すようになり境界線の結晶軸方向となす角は $\delta' = \tan^{-1}(\tan 43^\circ 13' / \sqrt{2}) = 33^\circ 36'$ となつてくる。第 4 図 (c)

はこれに相当する。分域の型は結晶の Curie 温度を通過する時の条件により定まることが見出されているが、結晶の外形にも大いに依存すると思われる。比較的巾のひろい band の間に細い分域が挿入されているものなど大体チタン酸バリウムの場合と同じものが現われているが、これを定量的に更に吟味するところまで至つていない。以上は殆ど 90° 壁の分域であつて 180° 壁の存在も考えられるがまだ確かめることが出来ない。

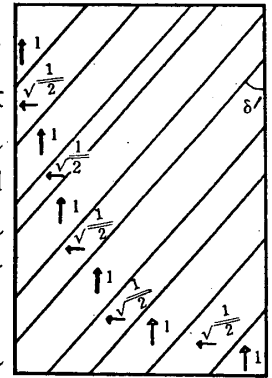


Fig. 8

文 献

- (1) S. Nomura & S. Sawada: *J. Phys. Soc. Japan*, 6 (1951), 36.
- (2) G. Shirane & K. Suzuki: *J. Phys. Soc. Japan*, 6 (1951), 274.
- (3) G. Shirane & S. Hoshino: *J. Phys. Soc. Japan*, 6 (1951), 265.
- (4) P. W. Forsbergh: *Phys. Rev.*, 76 (1949), 1187.
- (5) W. O. Statton: *J. Chem. Phys.*, 19 (1951), 33.
- (6) G. Tammann: *Z. Anorg. Chem.*, 194 (1925), 68.
- (7) 沢田, 野村, 藤井: 理工研報告, 5 (1951), 6.
- (8) H. Blattner, B. Matthias & W. Merz: *Helv. Phys. Acta*, 20 (1947), 225.
- (9) 高橋: 科学, 20 (1950), 495.

(1952 年 5 月 6 日受理)