



Title	反強誘電体・強誘電体の相転移に及ぼす圧力効果に関する研究
Author(s)	安田, 直彦
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/970">https://hdl.handle.net/11094/970</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 反強誘電体・強誘電体の相転移に 及ぼす圧力効果に関する研究

安 田 直 彦

# 反強誘電体・強誘電体の相転移に及ぼす 圧力効果に関する研究

## 内 容 梗 概

本論文は著者が岐阜大学工学部電気工学科在職中に行ってきた反強誘電体・強誘電体の相転移に及ぼす圧力効果の研究を進めたものの成果をまとめたもので、本章9章、及び謝辞から成っている。以下、各章ごとに順を追って内容の梗概を述べる。

## 第1章 緒 論

強誘電体（反強誘電体を含む）はその誘電的、非線形的、圧電的及び光学的应用により広く工業材料として使用されている。強誘電体の相転移に伴う諸物性並びにその相転移機構を究明することは従来の強誘電体材料を改良し、新しいものを生み出す為に必要であると考えられる。本章では物性研究に於ける外部変数としての圧力の重要性を具体的に述べ、強誘電体（特に反強誘電体）の相転移に及ぼす圧力効果に関する研究の意義・目的を明らかにし、従来迄のこの分野の研究成果を総括している。さらに従来困難であった高圧力の発生・制御等の技術面でも固体圧縮と液体圧縮を同時に採り入れた超高静水圧力下での誘電測定法の開発にも触れている。一方、強誘電体（反強誘電体を含む）では電気分極と格子との相互作用が大きいので、現象論的取扱いが有効であることを述べている。

## 第2章 静水圧力下における反強誘電性の現象論的解析

本章では従来迄報告されていなかった静水圧力下の反強誘電性に関する現象論的解析を行っている。静水圧力下の反強誘電体に対するGibbs関数は静水圧力下の強誘電体に対する自由エネルギー関数にKittel氏の反強誘電体モデルとCross氏に分極に関する変数変換を適用することによって圧力、分極及び電界の項で示される。この自由エネルギー関数を基にして誘電率や副格子の自発分極の圧力依存性及び誘電率の電界依存性等を導出し、また種々の圧力下での分極の二重履歴曲線を説明している。さらにこの解析結果を反強誘電体 $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$ や $\text{PbZrO}_3$ 等の実験結果に適用し、その有用性を確めている。

## 第3章 蟻酸銅四水和物の誘電的性質に及ぼす静水圧力及び一軸性応力効果

本章では水素結合を有する層状構造物質である反強誘電体蟻酸銅四水和物 $[\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を取り上げ、静水圧力及び一軸性応力下でのその相転移に伴う誘電的性質の変化を誘電率、自発分極及び種々の周波数における複素誘電率の測定から実験的に明らかにしている。

常誘電相・反強誘電相での誘電率の圧力依存性は圧力に関するキューリー・ワイスの式等に従い第2章の現象論が適用される。また常誘電相 $\leftrightarrow$ 反強誘電相転移温度 $T_n$ は圧力 $P$ とともに大きくなり $(dT_n/dP > 0)$ 、これを支配する体積電歪定数を評価している。この事実と副格子の自発分極が圧力とともに増大することから $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の相転移機構が純粋な秩序・無秩序型であるこ

とを論じている。また静水圧力下での常誘電相における誘電緩和は緩和時間の分布の程度を示す量  $\beta = 0.88$  をもつ Cole-Cole の円弧則に従う。緩和時間  $\tau$  は転移圧力に近づくにつれて  $1/\tau \propto (P - P_0)$  ( $P_0$  は特性圧力) の関係で著しく大きくなる critical slowing-down 現象を見出した。さらに転移温度の一軸性応力依存性を決定し、応力下での誘電的性質を現象論に基づいて定性的に説明している。また電歪定数項及び双極子のフリップ・フロップの活性化エネルギーの応力係数等を評価し、検討している。

#### 第4章 硝酸ルビジウムの相転移に及ぼす静水圧力効果

本章では硝酸ルビジウム ( $\text{RbNO}_3$ ) の立方晶系  $\leftrightarrow$  菱面体晶系 (III - II) 相転移が反強誘電的でありしかも秩序・無秩序型であることが示唆されて来ているので  $\text{RbNO}_3$  を取り上げその相転移に及ぼす圧力効果を誘電的測定法から実験的に明らかにしている。まず II - III 相転移圧力附近での誘電率の振舞いを測定し、それに第2章の静水圧力下での1次の反強誘電的相転移に関する現象論を適用し、その相転移機構を検討している。また誘電的導電率が II - III 相転移圧力で階段状に増大し、立方晶系  $\leftrightarrow$  三方晶系 (III - IV) 相転移圧力で不連続的に減少すること、また各相で誘電的導電率の対数値は圧力に伴い線形に減少すること、更に III - IV 相転移における誘電率及び誘電的導電率の変化量が圧力に伴い減少すること等を見出した。このような誘電率や誘電的導電率の振舞いが圧力印加による  $\text{NO}_3^-$  イオンの束縛回転に関係づけて定性的に説明できることを明らかにしている。なお誘電的測定法により II - III 相境界を実験的に初めて決定した。

#### 第5章 二水素燐酸カリ系水素結合反強誘電体の相転移に及ぼす静水圧力効果

本章では二水素燐酸カリウム ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 型の水素結合を含む反強誘電体の候補として二水素燐酸ナトリウム ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) 及びスクエアリック酸 ( $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ ) を取り上げている。転移温度  $T_n$  以下で重水置換した  $\text{TlD}_2\text{PO}_4$  において分極の二重履歴曲線を観測し、 $\text{TlD}_2\text{PO}_4$  が反強誘電体であることを見出した。一方、従来反強誘電体については殆どの場合反強誘電的相転移温度の圧力依存性の符号は正 ( $dT_n/dP > 0$ ) であり、 $dT_n/dP < 0$  であるのは二水素燐酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) 等、一部の物質に限られていた。従って  $dT_n/dP$  の符号から相転移機構を分類することには疑問が持たれて来たが、ここで取り上げた物質 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{TlD}_2\text{PO}_4$  及び  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  等) について  $dT_n/dP < 0$  を確認し、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  型の水素結合強誘電体に対する相転移機構が反強誘電体の場合にも適用できることを実験的に明らかにした。またそれらの相転移機構を水素結合の立場から比較・検討している。更に  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  及び  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  の相転移に伴う誘電率の変化を水素結合上の陽子の反強誘電的秩序化から定性的に説明し、陽子の2極小ポテンシャルの谷の間の距離の圧力依存性を評価した。また  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  の誘電率の温度特性への大きな圧力効果はランダウの現象論における自由エネルギーの秩序パラメータによる展開項の4次の項の係数に大きな圧力依存性を考慮することによって定性的に説明し、常圧での相転移が臨界点 (キュリー臨界点) に近いこ

とを論じている。

## 第6章 静水圧力下における強誘電性の現象論的解析

本章では反強誘電体の場合と同様、強誘電体に静水圧力を加えた場合、相転移に伴う誘電的性質の変化を前もって予測し、また観測される物理量<sup>量</sup>の関連を整理するために、強誘電体の相転移に及ぼす圧力効果を現象論的に取り扱っている。特に工学的応用の際重要となる誘電損失に関する現象論的解析は従来あまり言及されて来ていないが、ここではこの問題を取り上げている。更にこれらの解析結果（1次及び2次相転移についての自発分極、誘電率及び誘電損失の圧力依存性あるいは電界依存性の表示式）を2次相転移を有する亜セレン酸三水素リチウム〔 $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ 〕、ロッシュェル塩（ $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）及び硝酸ソーダ（ $\text{NaNO}_3$ ）また1次相転移を有するチタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ ）の実験結果に適用し、その有用性を確めている。

## 第7章 二水素燐酸カリ系水素結合強誘電体の相転移に及ぼす静水圧力効果

本章では $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 型水素結合を含む強誘電体として二水素燐酸セシウム（ $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ）、燐酸水素鉛（ $\text{PbHPO}_4$ ）及びヒ酸鉛（ $\text{PbHASO}_4$ ）を取り上げその相転移に及ぼす圧力効果を扱っている。まず $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ 及び重水置換した $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ において比較的小さな圧力により新しい相が誘起され、この高圧相が分極の二重履歴曲線の観測から反強誘電相であることを見出した。これらの誘電的性質への圧力効果は他の $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 型水素結合強誘電体のそれと比較して非常に大きく、また反強誘電相から強誘電的誘導相へ強制転移させる臨界電界が非常に小さいこと等から、圧力誘起反強誘電性は $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ 及び $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ のb軸に沿う鎖状水素結合の秩序化によって特徴づけられる1次元性に起因しているであろうことを考察している。またこれらの相転移に伴う誘電的性質の変化を $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 型結晶の水素結合上の陽子のトンネリングを含む擬イジング・スピンの模型にb軸に沿う鎖内での擬スピン間の相互作用及び鎖間の擬スピン間の相互作用を導入することにより定性的に説明している。一方、初めて $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ 及び $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ の反強誘電相においてベル型の分極反転電流波形を観測した。そして電流波形を特徴づけるスイッチング時間と極大電流値の電界依存性を明らかにし、高電界領域と低電界領域とでは異なった分極反転機構が存在することを提案している。またこれらの反強誘電相での分極反転特性から $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ 及び $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ は強誘電体と異なり小さな有限の臨界電界（閾値）を有し、分極の二重履歴曲線から判るように印加電界に対して3つの異なる分極状態を有する等、スイッチング素子等への応用上の利点も多く、有益な電気材料となる可能性を指摘している。さらに $\text{PbHPO}_4$ 及び $\text{PbHASO}_4$ の相転移機構を強誘電的相転移温度 $T_c$ の大きな同位元素効果及び $T_c$ の圧力に伴う減少等から、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 型水素結合強誘電体の陽子のトンネルモデルを用いると定性的に説明できることを提案している。

## 第8章 Liquid-Solid Hybrid Systemによる超高静水圧力下の誘電測定法

静水圧性を保ちながら、到達圧力も高める目的から固体圧縮と液体圧縮とを併用した Liquid-Solid Hybrid System を採り入れ約 45 kbar までの超高静水圧力下で誘電測定を行なうことに成功し、従来液体圧力媒体の場合 0～約 25 kbar であった有効圧力範囲を大幅に拡張した。本章では開発された 2 種類の超高静水圧力機を紹介し、これらの圧力機を用いてこれまで不明であった亜硝酸カリウム ( $\text{KNO}_2$ )、亜硝酸ソーダ ( $\text{NaNO}_2$ ) 及び炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) の高圧相の誘電的性質を明らかにしている。さらに  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の相転移点での電気的性質の顕著な変化から圧力転点としてその相転移点が有用であることを提案している。

## 第9章 結 論

主に水素結合を含む反強誘電体・強誘電体の相転移に及ぼす圧力効果及び超高静水圧力下での誘電測定法に関する第2章から第8章までの研究成果を総括して本研究の結論としている。



§ 5. 2	$\text{TlH}_2\text{PO}_4$ の誘電的性質 .....	45
5. 2. 1	試料及び実験方法 .....	45
5. 2. 2	実験結果及び検討 .....	46
§ 5. 3	$\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ の誘電的性質 .....	52
5. 3. 1	試料及び実験方法 .....	52
5. 3. 2	実験結果及び検討 .....	53
§ 5. 4	結 言 .....	58
	参 考 文 献 .....	60
第 6 章	静水圧力下における強誘電性の現象論的解析 .....	63
§ 6. 1	結 言 .....	63
§ 6. 2	相転移に伴う誘電率・自発分極の圧力特性 .....	63
§ 6. 3	相転移に伴う誘電損失の圧力特性 .....	66
§ 6. 4	結 言 .....	71
	参 考 文 献 .....	72
第 7 章	二水素燐酸カリ系水素結合強誘電体の相転移に 及ぼす静水圧力効果 .....	73
§ 7. 1	結 言 .....	73
§ 7. 2	$\text{CsH}_2\text{PO}_4$ の誘電的性質 .....	73
7. 2. 1	試料及び実験方法 .....	74
7. 2. 2	実験結果及び検討 .....	75
7. 2. 3	工学的応用 .....	87
§ 7. 3	$\text{PbHPO}_4$ 及び $\text{PbHAsO}_4$ の相転移への圧力効果 .....	90
§ 7. 4	結 言 .....	93
	参 考 文 献 .....	94
第 8 章	Liquid-Solid Hybrid System による 高静水圧力下の誘電測定法 .....	97
§ 8. 1	結 言 .....	97
§ 8. 2	高圧力機 .....	97
§ 8. 3	高圧力機による実測結果 .....	99
§ 8. 4	結 言 .....	102
	参 考 文 献 .....	103
第 9 章	結 論 .....	105
	謝 辞 .....	109
	附録 A 及び B .....	110
	研 究 業 績 .....	113

# 第 1 章 緒 論

強誘電体（反強誘電体を含む）の持ついろいろな特性はそれぞれ工学的に応用されあるいは応用の可能性が詳細に調べられている。<sup>1,2)</sup> 例えば高誘電率を利用したコンデンサー材料、誘電率の強い電界依存性を応用した同調器、変調器、誘電率の強い温度依存性を応用した熱電エネルギー変換器、圧電素子としてのピックアップ素子、圧電ろ波器、非線形特性を応用した記憶素子、スイッチング素子、電気光学効果を応用した光変調素子、光偏向素子などが挙げられる。従来の強誘電体材料を改良し、また新しい強誘電体材料を開発していくためには種々の強誘電体の諸性質を物性論的に解明し、さらにその物性を制御して行くことが必要である。すなわち強誘電的相転移（反強誘電的相転移を含む）に伴う強誘電体の諸物性並びにその相転移機構を解明することは新しい強誘電体材料を生み出す為に不可欠である。

一方、外部変数としての圧力の重要性は物質の原子・分子間距離を人工的に変化させる最も良い方法を与えることにある。すなわち多くの固体において温度だけで原子間距離の変化を 1% 達成させることはかなり困難であっても、圧力によって 10% の変化を与えることはさほど困難ではない。<sup>3)</sup> 従って物性現象に関係する構成要素間の相互作用の大きさを外部から制御できる。更に結晶の多形変態現象では温度とともに圧力は欠かせない外部変数である。圧力効果の著しい例として、圧力による絶縁体から金属状態への転移、<sup>4,5)</sup> 硝酸ソーダ（ $\text{NaNO}_3$ ）等での強誘電性<sup>6,7)</sup> 及び二水素燐酸セシウム（ $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ）での反強誘電性の出現<sup>8)</sup> また二水素燐酸カリウム（ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ；KDP と略記）に代表される KDP 型水素結合強誘電体での強誘電性の消失<sup>9,10)</sup> あるいは硝酸カリウム（ $\text{KNO}_3$ ）での強誘電性の拡大<sup>11)</sup> 等が挙げられる。

一般に強誘電体（反強誘電体を含む）はその自発分極発生の機構に基づいて亜硝酸ソーダ（ $\text{NaNO}_2$ ）等に代表される秩序・無秩序型、チタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ ）等に代表される変位型および KDP 等に代表されるそれらの混り合った型に大別されて来ている。<sup>1,2,12,13)</sup> これに関連して、これまでの強誘電体の相転移に及ぼす圧力効果のデータについての系統的整理とそれに伴う理論的解釈が最近進められ、その結果、転移温度の圧力依存性は相転移機構を分類する時の判定規準になる可能性が示唆されて来ている。<sup>14-18)</sup> 一方、反強誘電体の場合については、これまで調べられて来ている反強誘電体物質（antiferrodistortive transition を含む）の殆どの場合に反強誘電的相転移温度  $T_n$  の圧力依存性（ $dT_n/dp$ ）の符号が正であり、<sup>17,19)</sup>  $dT_n/dp < 0$  であるのは僅かに KDP 型の反極性（antipolar）結晶二水素燐酸アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ；ADP と略記）と  $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$  位<sup>19)</sup> のものに限られている。従って  $dT_n/dp$  の符号から強誘電体の場合と同様、反強誘電体の相転移機構を分類することには問題があるとされて来た。<sup>18)</sup> この点に注目しここでは主に反強誘電体（主に水素結合を含むもの）を取り上げ、その相転移に及ぼす圧力効果を実験的に明らかにした。その結果反強誘電体二水素燐酸タリウム〔 $\text{TlH}_2\text{PO}_4$ （重水置換した  $\text{TlD}_2\text{PO}_4$  を含む、分極の二重履歴曲線を

確認)),  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  の高圧相 (重水置換した  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$  を含む, 分極の二重履歴曲線を確認) 及びスケアリック酸 ( $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ ) (antiferrodistortive transition) <sup>22)</sup> において  $dT_n/dp < 0$  を確認した。更にそれらの物質の相転移への圧力効果はこれまで知られていた反極性 ADP の場合と同様, KDP 型水素結合強誘電体のそれと類似しており, 反強誘電体の場合も KDP 型水素結合強誘電体のモデルが適用できることを提案した。表 1-1 にはこれまでに明らかにされた主な結晶と本研究で明らかにした結晶の相転移温度の圧力依存性を分類して示す。

表 1-1 相転移の種類, 転移温度 ( $T_t$ ) 及びその圧力微分 ( $dT_t/dp$ )

$T_t = T_n$  あるいは  $T_c$ ,  $T_n$ : 反強誘電的相転移温度,  $T_c$ : 強誘電的相転移温度, PE: 常誘電相, AFE: 反強誘電相, FE: 強誘電相

※: ブリアン帯境界ソフト・フォノンモードが関係。

※※: ブリアン帯中心ソフト・フォノンモードが関係。

○印は本研究により, その一部あるいは全部が明らかにされたことを示す。

Substance	Transition	$T_t$ (K)	$dT_t/dp$ (K/kbar)	Ref.
<b>Group I</b>				
$\text{TiH}_2\text{PO}_4$	(PE-AFE)	230	-10	20 ○
$\text{TiD}_2\text{PO}_4$	PE-AFE	353	-3.5	" ○
$\text{CsH}_2\text{PO}_4$	PE-AFE	125 at $p_c$	-6.7	8 ○
$\text{CsD}_2\text{PO}_4$	PE-AFE	218 at $p_c$	-2.5	21 ○
$\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$	(PE-AFE)	373	-13	22 ○
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	(PE-AFE)	147	-3.4	17
$\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$	(PE-AFE)	236	-1.4	"
-----				
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	PE-FE	122	-4.6	17
$\text{KD}_2\text{PO}_4$	PE-FE	220	-2.5	"
$\text{CsH}_2\text{PO}_4$	PE-FE	153	-8.5	8 ○
$\text{CsD}_2\text{PO}_4$	PE-FE	262	-8.5	21 ○
$\text{RbH}_2\text{PO}_4$	PE-FE	141	-6.2	17
$\text{PbHPO}_4$	PE-FE	310	-14	46 ○
$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	PE-FE	96	-2.6	17
$\text{KD}_2\text{AsO}_4$	PE-FE	160	-1.6	"
$\text{PbHASO}_4$	PE-FE	314	-12.5	46 ○
<b>Group II</b>				
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	PE-AFE	233	+4.4	29 ○
$\text{CsH}_3(\text{SeO}_3)_2$	PE-AFE	149	+0.7	17
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(PE-AFE)	217	+3.9	47
$\text{NaNO}_2$ (I-II)	(PE-AFE)	438	+5.5	48
$\text{RbNO}_2$ (II-III)	(PE-AFE)	488	+30	30 ○
-----				
$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	PE-FE	297	+10.9	17
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	PE-FE	249	+2.3	49
$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	PE-FE	322	+2.6	17
<b>Group III</b>				
$\text{PbZrO}_3$	PE-AFE	507	+4.5	16
$\text{PbHfO}_3$	(PE-AFE)	434	+5.9	"
$\text{SrTiO}_3$	Antiferro-distortive	110	+1.7	" ※
$\text{KMnF}_3$	"	186	+3.0	"
$\text{CsPbCl}_3$	"	320	+7.6	"
-----				
$\text{BaTiO}_3$	PE-FE	393	-5.2	16
$\text{PbTiO}_3$	PE-FE	765	-8.4	"
$\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$	PE-FE	450	-6.7	" ※※
$\text{SbSI}$	PE-FE	292	-37.0	"

強誘電体（反強誘電体を含む）はその相転移機構から次の3つのグループに分類される。

(I) KDP型水素結合強誘電体（第1グループ）<sup>14~17)</sup>；重水置換による転移温度の大きな同位元素効果

果（表1-1参照）から判るように陽子が相転移に重要な役割を果たしている。一般にKDP型結晶においては他のイオン変位と強く結合した陽子の水素結合上での秩序化が相転移を引き起こす引き金となっていると考えられている。陽子が水素結合上を動くとき陽子の出会う2極小ポテンシャルは図1-1に模式的に示される<sup>14)</sup>。水素結合の長さRは陽子の出会うポテンシャルの形を決定する重要な因子である。水素結合は結晶中で最も弱い部分であるので、試料への静水圧力印加はその物理的性質に大きな変化を与えるものと期待される。表1-1の第1グループに示すように転移温度 $T_t$ の圧力P依存性（ $dT_t/dp$ あるいは $d \ln T_t/dp$ ）の符号は負で、その同位元素効果は大きい。一方、陽子の出会うポテンシャルとして水素結合結晶に対する合理的な半経験的ポテンシャルを用いると次の結果が得られている。すなわち圧力が増加するとO·····O間の距離Rが減少し、O-H間の距離rが増大（2極小間の距離 $\delta$ が減少）して、2極小間のポテンシャル障壁の高さが減少する。特にRが十分短かくなり（ $\sim 2.40 \text{ \AA}$ ）、 $\delta \rightarrow 0$ の場合、ポテンシャルは1極小ポテンシャルとなり、陽子が水素結合の中心に動き、強誘電性の消失が

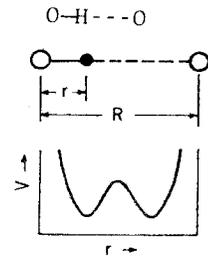


図1-1 水素結合上の陽子の2極小ポテンシャルの模式図

起こる<sup>14~17)</sup>（図1-2にRとrとの関係を示す）。このモデルに基づく、圧力に伴う転移温度の減少は低くめられた障壁を陽子が熱活性により飛び越すかあるいは低くめられ狭められた障壁を陽子がトンネルする確率が増大することにより、あるいはその両方により生ずると考えられる（陽子のトンネルモデルと言われる）。また $dT_t/dp$ の同位元素効果もトンネルモデルから定性的に説明される。すなわち水素結合結晶及びその重水置換された結晶の圧縮率はほぼ同じであり、圧力によって生ずる水素結合の長さの減少量はほぼ同じである。一方重水置換により質量は増大し、零点振動エネルギーは減少さらにトンネル確率も減少する。従って重水置換された結晶に比べ水素結合結晶の $T_t$ は圧力により大きく減少する。<sup>14)</sup>KDPについて $dT_t/dp$ の同位元素効果はトンネルモデルによる計算が試みられ実測値を良く説明している。<sup>14, 24)</sup>

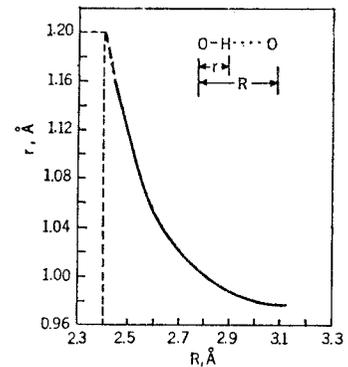


図1-2 Lippincott氏らによるモデルに基づく水素結合に関するRとrとの関係

KDPでの強誘電性を引き起こす水素結合上の陽子は2つの平衡位置をもつために擬イジングスピンのモデル（トンネルモデルを含む）で取り扱われる。<sup>10, 15, 25~28)</sup> そのモデルに従うと、平均場近似で相転移温度 $T_t$ は次式により与えられる。

$$2\Gamma/J = \tanh(\Gamma/2kTt)$$

$$(1-1)$$

ここで $\Gamma$ は陽子のトンネル積分(トンネル周波数),  $J$ は陽子間の双極子相互作用及び陽子-格子相互作用の和及び $k$ は Boltzmann 定数である。(1-1)式からわかるように,  $2\Gamma/J < 1$ の場合に有限の $Tt$ が存在し,  $2\Gamma/J \geq 1$ の場合には(1-1)式は $Tt$ についての解を持たず強誘電性は消失する。陽子を秩序化させようとするすなわち自発分極を誘導させようとする $J$ によって表わされる双極子場と陽子を無秩序化させようとするトンネル場との均り合いで相転移が生じている。圧力はこれら2つの場の均り合いを変化させる外部変数である。圧力の増加により $\Gamma$ が増加し,  $J$ は減少し,  $Tt$ が減少し, ついには $2\Gamma/J \geq 1$ の状態では強誘電性は消失する。<sup>9,10,15,17)</sup>

(1-1)式に従うとこの $2\Gamma/J \simeq 1$ の領域では $Tt \simeq 0$ となり,  $dTt/dp \rightarrow -\infty$ となる傾向を示し, 事実KDP等でこのような振舞は観測されて来ている。<sup>9,10)</sup>

(II) 秩序・無秩序型強誘電体(反強誘電体を含む, 第2グループ)<sup>14,17)</sup>; このグループは $\text{NaNO}_2$ や硫酸グリシン $[(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ 等で代表される永久双極子の配向(極性分子グループの回転や再配列等)のみが自発分極に関係している純粋な秩序・無秩序型である。このような場合 $Tt$ の圧力依存性の符号はすべて正である。ごく定性的には永久双極子間の相互作用は双極子間の距離を $r$ として $r^{-3}$ に比例するので圧力に伴い $r$ が減少することから相互作用が増大し $dTt/dp > 0$ となる。あるいは永久双極子間の相互作用を(I)の擬イジング・スピンモデル型結合で取り扱おうと(1-1)式で $\Gamma = 0$ とにおいて $J_{ij} = 4kTt$ となり, 永久双極子間の双極子相互作用 $J_{ij}$ は双極子の密度が増加するに伴い増大し,  $Tt$ の圧力に伴う増加を定性的に説明する。本研究ではこの型のものとして反強誘電体蟻酸銅四水和物 $[\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}; \text{Cupric Formate Tetrahydrate}; \text{CFT}]$ 及び硝酸ルビジウム $(\text{RbNO}_3)$ <sup>29)</sup>(分極の二重履歴曲線は確認されていない)<sup>30)</sup>を取り扱っている。CFTでは水素結合が相転移に重要な役割を果すけれども転移温度にKDP型結晶ほど大きな同位元素効果を示さない。<sup>29~32)</sup>

(III) 変位型強誘電体(反強誘電体を含む, 第3グループ); ソフト・フォノン・モードの関係する変位型相転移の場合, 表1-1に示すようにブリアン帯中心のソフト・フォノンに関係した転移では転移温度 $Tt$ は圧力に伴い減少し, 帯境界ソフト・フォノンに関係した転移では $Tt$ は圧力に伴い増大していることが判る。このような $dTt/dp$ の符号の違いは次のように定性的に説明されている。<sup>15,16,18)</sup> すなわちCochran理論に従うと, 調和近似によるソフト・モード周波数 $\omega_s^2$ は短距離(S.R.)相互作用による正の寄与と, 長距離(L.R.)クーロン相互作用による負の寄与から成り立っている;  $\omega_s^2 \propto (\text{S.R. 寄与}) - (\text{L.R. 寄与})$ 。一方, 帯境界ソフト・フォノン相転移の場合は2つの項の役割が逆転し,  $\omega_s^2 \propto (\text{L.R. 寄与}) - (\text{S.R. 寄与})$ となる。<sup>16)</sup> 圧力の増加に伴い原子間距離 $r$ が減少し, L.R.寄与は $r^{-3}$ に比例し, S.R.寄与は $r^{-n}$ ( $n \simeq 10$ )に比例するから後者の圧力依存性への影響が圧倒的である。また普通観測されている $\omega_s$ の温度依存性は $\omega_s^2 \propto (T - Tt)$ である。従って帯中心ソフト・フォノン相転移の場合には $dTt/dp < 0$ , 帯境界ソフト・フォノン相転移の場合には $dTt/dp > 0$ となることが定性的に導かれている。本研究では直接この型のものには触れていない。

また圧力は強誘電体の相転移の次数を変えうるという点でも重要な外部変数である。例えばプロピオン酸二カルシウム鉛  $[\text{Ca}_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6]$ <sup>34)</sup>, プロピオン酸二カルシウムストロンチウム  $[\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6]$ <sup>34)</sup>, KDP 及びヨウ化硫化アンチモン (SbSI)<sup>35)</sup>, 等では圧力印加により 1 次相転移 → 2 次相転移へ変化する (キュリー臨界点)。特に KDP 及び SbSI<sup>36)</sup> では、圧力、温度及び電界の 3 次元空間で 3 つの 2 次相転移が一点で集まる三重臨界点が存在する。またセレン酸三グリシン  $[(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4]$ <sup>37)</sup> やその重水置換したもの<sup>37)</sup> 等では 2 次相転移 → 1 次相転移へ変化する。

静水圧力の他に異方性のある圧力 (一軸性応力) を用いる場合がある。例えば 2 次元的層状構造を有する物質に対して層に垂直に加えられた応力は層間の構成要素間の相互作用を、層に平行な応力は層内の構成要素間の相互作用を強めることが期待される。<sup>38)</sup>

以上のように固体物性分野での外部変数としての圧力変数は極めて有効な手段であると考えられる。

一方、測定技術面では、従来外部変数としてはその発生・制御のしやすさから主に温度が使用されて来た。これに対して高圧力発生・制御は高度の技術を必要とする。<sup>3, 39)</sup> 誘電的測定に関しては液体圧力媒体を用いた tapered cylinder 高圧力機ですら 0 ~ 約 2.5 kbar の圧力範囲までであった<sup>40)</sup> けれども、筆者らは液体圧縮と固体圧縮を同時に用いた Liquid-Solid Hybrid System<sup>41)</sup> を採り入れ約 4.5 kbar までの超高静水圧力下での誘電測定に成功した。<sup>42)</sup> 本論文ではその高圧力機 (第 8 章) を紹介している。またダイヤモンドアンビルを用いての超高圧力下での光学的測定<sup>44, 45)</sup> 等、この方面の技術開発は活発に行なわれて来ている。<sup>45)</sup>

一方、強誘電体 (反強誘電体を含む) では個々の物質に適した分子論的モデルを考えることなくその性質を現象論的解析から一般的に論じることができる。特に (1) 観測される物理量 (例えば誘電率、自発分極、自発歪及エントロピー等) 間の関連を整理し (2) 観測される物理量の予測を行ない、更に (3) 相転移の次数についての情報 (例えばキュリー臨界点は自由エネルギーの分極  $P$  による展開項で  $P^4$  の項の係数の符号が変化する点で決められる等)<sup>35, 36)</sup> を得るために現象論的解析は有効である。

強誘電体 (反強誘電体を含む) には水素結合を含む物質が多く、しかも水素結合は機械的に弱いので、圧力の影響を受け易く、前述したように圧力下で多くの興味ある現象が見い出されて来ている。従って筆者はとくに圧力効果の大きい水素結合反強誘電体及び強誘電体を中心にして取り上げ、次章以下で圧力を手段としてその相転移に伴う種々の物理現象を究明していく。

第 2 章ではまず反強誘電的相転移に伴う誘電的性質の圧力効果を全般的に見渡すために圧力下の反強誘電体の現象論を取り扱っている。第 3 章では水素結合を含む反強誘電体  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を取り上げ、その誘電特性に対する静水圧力及び一軸性応力効果を取り扱っている。例えば誘電緩和時間が転移圧力に近づくにつれ非常に長くなるという圧力に関する critical slowing-down の現象等、いくつかの興味ある新知見を得ている。第 4 章では反強誘電体の可

能性を持つ  $\text{RbNO}_3$  を取り上げ、その誘電特性に及ぼす圧力効果から反強誘電的相転移の可能性を検討している。第5章では水素結合を含む  $\text{KDP}$  型結晶  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  ( $\text{TlD}_2\text{PO}_4$  も含む) 及び  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  を取り上げ、その相転移に及ぼす圧力効果を調べた。その結果、 $\text{TlD}_2\text{PO}_4$  で分極の二重履歴曲線を観測し、 $\text{TlD}_2\text{PO}_4$  の反強誘電性を確認した。また  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  及び  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  についての実測結果から、転移温度の圧力依存性の符号が負 ( $dT_n/dp < 0$ ) の場合には  $\text{KDP}$  型水素結合強誘電体の相転移機構 (陽子のトンネルモデル) が  $\text{KDP}$  型水素結合反強誘電体の場合にも有効であることを実験的に見出した。第6章では強誘電体の誘電的性質 (特に工学的応用上大切な誘電損失をも含めて) の圧力依存性を現象論的に取り扱っている。第7章では  $\text{KDP}$  型水素結合強誘電体  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ( $\text{CsD}_2\text{PO}_4$  も含む) 及び  $\text{PbHPO}_4$  や  $\text{PbHAsO}_4$  を取り上げた。 $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ( $\text{CsD}_2\text{PO}_4$  も含めて) について小さな圧力により新しく高压相が誘起され、その相が分極の二重履歴曲線の観測から反強誘電相であることを確めた。またこの圧力誘起反強誘電性が  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  の強誘電的  $b$  軸方向に沿う水素結合の秩序化によって特徴づけられる1次元性に関係していることを実験的に明らかにした。更に  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  の誘電的性質 (例えば分極反転特性) からこの物質が有益な電気材料 (例えばスイッチング素子や記憶素子等) となる可能性を指摘した。また  $\text{PbHPO}_4$  及び  $\text{PbHAsO}_4$  についての相転移に及ぼす圧力効果からこれらが  $\text{KDP}$  型水素結合強誘電体に属することを確めた。第8章では筆者らにより開発された約 45 kbar までの超高静水圧力下での誘電測定を行なうための高圧力機 (2種類) を紹介している。そして第9章では以上の各章において得られた成果を総括して本論文の結論としている。最後に謝辞及び研究業績を記している。

参 考 文 献

- 1) 熊谷・藤本 「強誘電体とその応用」(朝倉書店 昭和36年)
- 2) 川辺 「強誘電体」(共立出版 昭和46年)
- 3) J. W. Stewart, *The World of High Pressure* 111 (D. Van. Northland Co., 1967)
- 4) B. M. Riggleman and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2721(1963)
- 5) G. A. Samara and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 408(1962)
- 6) 藤本・J. D. Barnett, *電気学会論文誌* **93-A**, 8 (昭和48年)
- 7) K. Gesi, *J. Phys. Soc. Japan* **41**, 1437(1976)
- 8) N. Yasuda, M. Okamoto, H. Shimizu, S. Fujimoto, K. Yoshino and Y. Inuishi, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1311(1978)
- 9) G. A. Samara, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 103(1971)
- 10) P. S. Peercy and G. A. Samara, *Phys. Rev.* **B8**, 2033(1973)
- 11) E. Rapoport and G. C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1995(1965)
- 12) F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals* (Pergamon Press, Oxford, 1962)
- 13) 三井・達崎・中村 「強誘電体」(槇書店 1969)
- 14) G. A. Samara, *Advances in High Pressure Research* 3 (Academic Press 1969)
- 115) G. A. Samara, *Proc. 4th Intern. Conf. on High Pressure* (Kyoto, 1974) P. 247
- 16) G. A. Samara, T. Sakudo and K. Yoshimitsu, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1767 (1975)
- 17) G. A. Samara, *Ferroelectrics*, **21** 87(1978)
- 18) 作道恒太郎, *固体物理* **13**, 693(1978)
- 19) Landolt - Bornstein : *Ferro - and Antiferroelectric Substances*, ed. Mitsui (Springer, Berlin, 1969, 1975) vol3, 9
- 20) N. Yasuda, S. Fujimoto, T. Asano, H. Shimizu, K. Yoshino and Y. Inuishi, *Japan. J. appl. Phys.* **18**, 1607(1979)
- 21) N. Yasuda, S. Fujimoto, M. Okamoto, H. Shimizu, K. Yoshino and Y. Inuishi, *Phys. Rev. B* **20**, 2755(1979)
- 22) N. Yasuda, K. Sumi, H. Shimizu, S. Fujimoto, K. Okada, K. Yoshino and Y. Inuishi, *J. Phys. C* **11**, L299(1978)
- 23) E. R. Lippincott and R. Schroeder, *J. Chem. Phys.* **23** 1099(1955)

- 24) R. Blinc and B. Zeks, *Phys. Lett.* **26A**, 468(1968); *Helv. Phys. Acta* **41**, 700(1968)
- 25) R. Blinc, *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 204(1960)
- 26) M. Tokunaga and T. Matsubara, *Prog. Theor. Phys.* **35**, 581(1966); *ibid* **36**, 857(1966)
- 27) K. K. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Japan* **24**, 497(1968)
- 28) R. Blinc and B. Zeks, *Advan. Phys.* **29**, 693(1972)
- 29) S. Fujimoto and N. Yasuda, *J. Phys. D* **10**, 97(1977)
- 30) S. Fujimoto, N. Yasuda, H. Shimizu, S. Tsuboi, K. Kawabe, *J. Phys. Soc. Japan*, **42**, 911(1977)
- 31) K. C. Tuberfield, *Solid State Commun.* **5**, 887(1967)
- 32) M. I. Kay, *Ferroelectrics* **9**, 171(1975)
- 33) W. Cochran, *Advan. Phys.* **9**, 387(1960)
- 34) K. Gesi and K. Ozawa, *Phys. Lett.* **49A**, 283(1974)
- 35) V. H. Schmidt, A. B. Western and A. G. Baker, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 839 (1976)
- 36) P. S. Peercy, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1581(1975)
- 37) A. I. Baranov, L. A. Shuvalov, V. P. Konstantinova, and A. M. Shirokov, *High Temperature -High Pressures* **8**, 604(1976)
- 38) N. Yasuda, H. Shimizu, S. Fujimoto, K. Yoshino and Y. Inuishi, *J. Appl. Phys.* **49**, 383, (1978)
- 39) 大杉治郎編 「高圧実験技術とその応用」(丸善 K. K. 昭和44年)
- 40) G. A. Samara, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 121(1965)
- 41) J. D. Barnett and C. D. Bosco, *Rev. Sci. Instrum.* **38**, 957(1967)
- 42) S. Fujimoto, N. Yasuda, T. Mizuno and N. Nakayama, *Japan. J. appl. Phys.* **13**, 1917(1974)
- 43) 藤本・安田・小泉: 電気学会論文誌 **95-A**, 187(1975); *Proc. 4th Intern. Conf. on High Pressure P.* 371(1974)
- 44) L. Merrill and W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 290(1974)
- 45) *Proc. 4th Intern. Conf. on High Pressure (Kyoto, 1974)*
- 46) N. Yasuda, M. Okamoto, H. Shimizu, S. Fujimoto, K. Yoshino and Y. Inuishi, *Japan. J. appl. Phys.* **17**, 437(1978)
- 47) K. Gesi and K. Ozawa, *Japan. J. appl. Phys.* **16**, 1457(1977)
- 48) K. Gesi, K. Ozawa and Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan* **20**, 1773(1965)

- 49) A. Ya. Krasnikova, I. N. Polandov, and V. P. Mylov, Soviet Phys. Solid State **8**, 2653(1967)
- 50) I. N. Polandov, Soviet Phys. Solid State **5**, 838(1963)

## 第 2 章 静水圧力下における反強誘電性の現象論的解析

### § 2. 1 緒 言

まず第 1 章で述べたように観測される種々の物理量（誘電率・分極等）や相転移の次数等の圧力に対する振舞を全般的に見渡すために熱力学的現象論の立場から巨視的に考察する。

Devonshire 氏は強誘電体に関する現象論的解析を行った<sup>1)</sup>、そして Kittel 氏はそれを副格子モデルを仮定することによって反強誘電体に拡張した<sup>2)</sup>。しかしそれらの解析結果は強誘電体・反強誘電体の誘電的性質の温度依存性に関係しており圧力依存性には関係していない、本章では静水圧力下における反強誘電体の振舞に関する現象論的解析を取り扱う<sup>3)</sup>。最初に静水圧力下の反強誘電体についての自由エネルギー関数が反強誘電体に関する Gibbs の自由エネルギーへ圧力の項及び Kittel 氏の 2 つの副格子の自発分極、 $P_a$  と  $P_b$  を導入することによって表現される。次に 1 次及び 2 次相転移に属する反強誘電体の誘電率・自発分極の圧力・電界依存性等を自由エネルギー関数から導出し、静水圧力下での分極の二重履歴曲線等の反強誘電的現象を説明する。最後に本解析結果を 1 次相転移に属する反強誘電体  $Pb_2MgWO_6$  等の実測結果に適用しその妥当性を確める<sup>4)</sup>。

### § 2. 2 現象論的解析

常誘電相で非圧電性の反強誘電体に静水圧力  $P$  が印加される時、副格子の自発分極  $P_a$ ,  $P_b$  の 6 次の項まで取られた Gibbs 関数  $F(P, P_a, P_b)$  は静水圧力下での強誘電体に関する自由エネルギー関数<sup>5,6)</sup> を基に次のように示される；

$$F(P, P_a, P_b) = \frac{1}{2} c P^2 + \frac{1}{2} (u + g p) (P_a^2 + P_b^2) + f P_a P_b + \xi (P_a^4 + P_b^4) + \zeta (P_a^6 + P_b^6) - E (P_a + P_b), \quad (2-1)$$

ここで展開係数の  $c$  及び  $g$  は弾性定数及び電歪定数で、 $u$ ,  $f$ ,  $\xi$  及び  $\zeta$  は温度に依存する現象論的定数、また  $E$  は反強誘電体中の電界である。

Cross 氏に従って観測できない分極  $P_a$ ,  $P_b$  を強誘電的分極  $P_m = P_a + P_b$  (観測できる)<sup>7,8)</sup> 及び反強誘電的分極  $P_n = P_a - P_b$  (観測できない) へ変数変換すると、(2-1) 式は

$$F = \frac{1}{2} c P^2 + \frac{1}{4} \left\{ (u + g p) (P_m^2 + P_n^2) + f (P_m^2 - P_n^2) \right\} + \frac{1}{8} \xi (P_m^4 + P_n^4 + 6 P_m^2 P_n^2) + \frac{1}{32} \zeta (P_m^6 + P_n^6 + 15 P_m^4 P_n^2 + 15 P_m^2 P_n^4) - E P_m \quad (2-2)$$

となる。自由エネルギー  $F$  を極小にするための条件は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \partial F / \partial P_m &= 0(2-3-a), & \partial F / \partial P_n &= 0(2-3-b), \\ \partial^2 F / \partial P_m^2 &> 0, & \partial^2 F / \partial P_n^2 &> 0 \text{ 及び } (\partial^2 F / \partial P_m^2)(\partial^2 F / \partial P_n^2) - (\partial^2 F / \partial P_m \partial P_n)^2 &> 0(2-3-c). \end{aligned}$$

誘電率  $\epsilon$  は  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r = \kappa + \epsilon_0$  であり、ここで  $\epsilon_0$ 、 $\epsilon_r$  及び  $\kappa$  はそれぞれ真空誘電率、比誘電率及び誘電的感受率である。一般に反強誘電体では  $\epsilon \gg \epsilon_0$  であるので  $\epsilon \approx \kappa \equiv \partial P_m / \partial E$  となる。この関係に (2-3-a) 式の  $E$  を代入して、誘電率は次式で与えられる。

$$1/\epsilon = \frac{1}{2}(u + gp + f) + \frac{3\xi}{2}(P_m^2 + P_n^2) + \frac{15}{16}\zeta(P_m^4 + 6P_m^2P_n^2 + P_n^4) \quad (2-4)$$

### 2. 2. 1 常誘電相

この相では  $P_a = 0$ 、 $P_b = 0$  であるので  $P_m = P_n = 0$  である。この関係を (2-4) 式に代入して

$$1/\epsilon = (u + gp + f)/2 \quad (2-5)$$

となる。この方程式は一定温度下で誘電率の逆数が圧力に比例することを示している（圧力に関するキュリー・ワイスの式）。(2-5) 式より特性圧力  $P_0 = [P]_{1/\epsilon=0}$  は次式で与えられる。

$$P_0 = -(u + f)/g \quad (2-6)$$

### 2. 2. 2 反強誘電相

#### (A) 2次相転移

この場合、Gibbs の自由エネルギーは (2-2) 式で6次の分極の項を無視する ( $\zeta = 0$ ) ことにより与えられる。

(i) バイアス電界が印加されていない時 ( $E = 0$ ) ;  $E = 0$  では  $P_a = -P_b$  であるので  $P_m = 0$  であり、これらの関係を (2-3-b) 式へ代入して、 $P_n^2$  は

$$P_n^2 = (f - u - gp)/\xi \quad (2-7)$$

と与えられ、副格子の自発分極の2乗は圧力に比例することが示される。(2-7) 式の  $P_n^2$  を (2-4) 式へ代入すると誘電率は

$$1/\epsilon = 2f - u - gp \quad (2-8)$$

となり、 $1/\epsilon$  は一定温度下で圧力に対して常誘電相の場合の2倍 ( $-g$ ) の傾きをもって直線的に変化する。

転移圧力 ( $P_c$ ) では次の条件が満たされねばならない ;

$$[F] \begin{matrix} P = P_c, E = 0 \\ P_m = P_n = 0 \end{matrix} = [F] \begin{matrix} P = P_c, E = 0 \\ P_m = 0 \end{matrix} \text{ 及び } [\partial F / \partial P_n] \begin{matrix} P = P_c, E = 0 \\ P_m = 0 \end{matrix} = 0$$

この条件に(2-2)式を代入すると  $P_c$  は

$$P_c = (f - u) / g \quad (2-9)$$

となる。(2-9)式を(2-5)式、(2-8)式に代入すると、常誘電相及び反強誘電相での  $P_c$  における  $1/\epsilon$  の値が  $1/\epsilon = f > 0$  と求まる。注目すべきことは2次転移を有する強誘電体においては  $P_c$  で  $\epsilon$  の値は無限大であったけれども、反強誘電体においては  $P_c$  で有限の値をとることである。

2次相転移についての  $P_n^2$  及び  $1/\epsilon$  の圧力依存性は図式的に図2-1(a), (b)に示される。

図2-1(a)は圧力が増加するにつれて常誘電相から反強誘電相への転移に対応 ( $g < 0$ ) し、図2-1(b)は反強誘電相から常誘電相への転移に対応 ( $g > 0$ ) する。 $g < 0$  及び  $P > P_c$  (反強誘電相、図2-1(a)の条件と(2-9)式を組み合わせると  $f - u - gp > 0$  の条件が得られ、この条件を(2-7)式に代入すると  $\xi > 0$  が得られる。また  $g > 0$  及び  $P < P_c$  (反強誘電相、図2-1(b)の条件からも同様な  $\xi > 0$  が得られ、2次相転移の反強誘電体に対しては  $\xi > 0$  の条件が得られる。

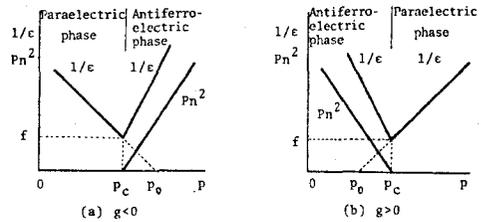


図2-1 圧力に伴う2次相転移

(ii) バイアス電界が印加されている時;  $P_m$  についての安定領域は(2-3-b)式からの  $P_n^2$  を(2-3-c)式に代入し条件  $f > 0$  及び  $\xi > 0$  を使うことによって次のように得られる。

$$P_m^2 < (2f - u - gp) / 12\xi \equiv P_{ma}^2 \quad (2-10)$$

ここで  $P_{ma}$  は  $P_m$  の上限値を示す。

反強誘電相での自由エネルギー  $F$  及び電界  $E$  は  $P_m$  の関数としてそれぞれ(2-2)式及び(2-3-a)式へ(2-3-b)式からの  $P_n^2$  を代入することによって次のように示される。

$$W \equiv F - cP^2 / 2 = -(f - u - gp)^2 / 8\xi + (2f - u - gp)P_m^2 / 2 - \xi P_m^4 - EP_m \quad (2-11)$$

$$E = (2f - u - gp - 4\xi P_m^2)P_m \quad (2-12)$$

従って(2-10)式の  $P_{ma}$  を(2-12)式に代入して  $P_{ma}$  での臨界電界  $E_a$  は次のように与えられる。

$$E_a = (2f - u - gp)^2 / 3\sqrt{3\xi} \quad (2-13)$$

一定圧力下での誘電率の電界依存性は(2-3-b)式、(2-4)式及び(2-12)式から  $P_m$  及び  $P_n$  を消去して次のように示される。

$$E = (2f - u - gp - 4/\epsilon)\sqrt{(2f - u - gp - 1/\epsilon)/27\xi} \quad (2-14)$$

(iii) 強いバイアス電界が印加されている時；印加電界が臨界電界  $E_a$  を越えると反強誘電相から誘導相へ状態が変化する。誘導相では  $P_m \approx 0$  で  $P_n = 0$  であり、 $P_m$  についての安定領域は (2-3-c) 式へ条件  $[f > 0$  および  $\xi > 0]$  を適用することによって次のように求められる。

$$P_m^2 > (f - u - gp)/3\xi \equiv P_{mi}^2 \quad (2-15)$$

ここで  $P_{mi}$  は  $P_m$  の下限の値である。

この相での自由エネルギー及び電界は (2-2) 式及び (2-3-a) 式から次のように求められる。

$$W \equiv F - cP^2/2 = (u + gp + f)P_m^2/4 + \xi P_n^4/8 - EP_m \quad (2-16)$$

$$E = (u + gp + f + \xi P_m^2)P_m/2 \quad (2-17)$$

$P_{mi}$  での臨界電界  $E_i$  は (2-17) 式へ (2-15) 式を代入して次のように求められる。

$$E_i = (2f + u + gp)\sqrt{f - u - gp}/3\sqrt{3\xi} \quad (2-18)$$

点  $(E_i, P_{mi})$  は (2-12) 式と (2-17) 式との交点でもある。

一定圧力下での誘電率の電界依存性は (2-4) 式及び (2-17) 式から  $P_m$  を消去して次のように示される。

$$E = (u + gp + f + 1/\epsilon)\sqrt{(2/\epsilon - u - gp - f)/27\xi} \quad (2-19)$$

2次相転移の反強誘電体に関する種々の特性を数値的に示すために定数を次のように仮定する。 $u = 8 \times 10^8 \text{ m/F}$ ,  $g = -4 \times 10^7 \text{ m/F} \cdot \text{kbar}$ ,  $f = 4 \times 10^8 \text{ m/F}$  及び  $\xi = 8 \times 10^{12} \text{ m}^5/\text{F} \cdot \text{C}^2$ 。図 2-2 は (2-12), (2-17), (2-11), 及び (2-16) 式へ上記の値を代入して計算された種々の特性曲線を示す。曲線①及び①は反強誘電相に関係しており、②及び②は誘導相に関係している。エネルギー分極特性曲線①及

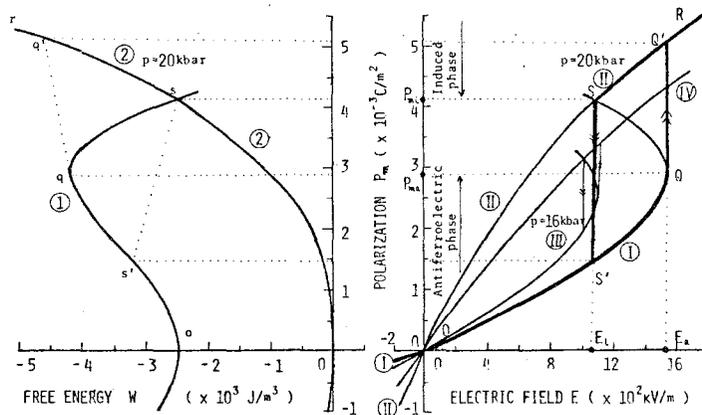


図 2-2 2次相転移に属する反強誘電体に関する分極の二重履歴曲線

び②上の点  $o$ ,  $q$ ,  $q'$ ,  $r$ ,  $s$  及び  $s'$ 。等は電界一分極特性曲線①及び②上の点  $O$ ,  $Q$ ,  $Q'$ ,  $R$ ,  $S$  及び  $S'$  等にそれぞれ対応している。圧力が増加するにつれて  $P_c = 10 \text{ kbar}$  で常誘電相から反強誘電相へ相転移する, この相転移は図 2-1(a)のタイプに属する。曲線①上の点  $O(0, 0)$  及び  $Q(E_a, P_m a)$  の間の領域は(2-10)式から示されるように安定状態である。一方曲線②上の点  $O$  及び  $S(E_i, P_m i)$  の間の領域は(2-15)式から示されるように不安定状態である。電界  $E$  が曲線①に沿って増加すると, 分極  $P_m$  も増加し,  $E_a$  で点  $Q$  から  $Q'$  へ移り, 反強誘電相から誘導相へ相転移する。このような転移は  $q'$  点での自由エネルギーが  $q$  点でのそれより低いために生ずる。一方電界  $E$  が曲線②に沿って減少すると  $P_m$  も減少し,  $E_i$  で点  $S$  から  $S'$  へ移り, 誘導相から反強誘電相へ相転移する。このように圧力下での分極の二重履歴曲線(図 2-2)が得られ, 圧力が増加する程, 臨界電界  $E_a$  は増大している。

図 2-3(a)は種々の電界の下での比誘電率  $\epsilon_r$  及び反強誘電的分極  $P_n$  の圧力依存性を示す。常誘電相での比誘電率は(2-5)式, 反強誘電相でのそれは(2-8)式及び(2-14)式, 誘導相でのそれは(2-19)式また反強誘電的分極は(2-7)式からそれぞれ計算される。図 2-3(b)は種々の圧力下での  $\epsilon_r$  の電界依存性を示す。反強誘電相での  $\epsilon_r$  は(2-14)式, 誘導相でのそれは(2-19)式からそれぞれ計算される。図 2-3(a)から反強誘電相での  $\epsilon_r$  は圧力が増加するとともに減少し, その減少割合は電界が増加する程, 増加することが判る。さらに図 2-3(b)から誘導相での  $\epsilon_r$  は電界が増加する程減少し, 反強誘電相では  $\epsilon_r$  は電界が増加する程増加し, 圧力は反強誘電相の領域を拡大させることが判る。

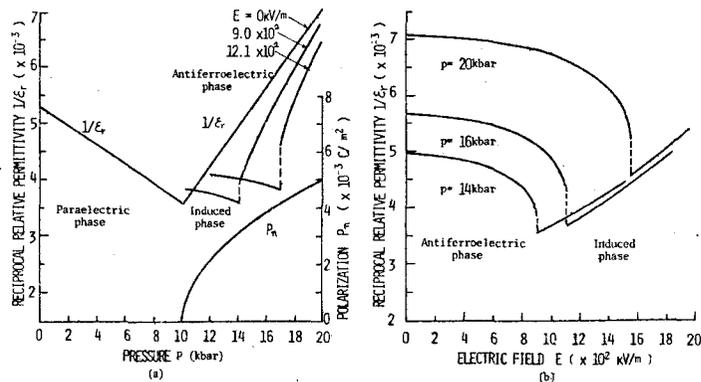


図 2-3 2次相転移に属する反強誘電体に関する(a)比誘電率の逆数及び自発分極  $P_n$  の圧力依存性(b)比誘電率  $\epsilon_r$  の逆数の電界依存性

(B) 1次相転移

この場合のGibbsの自由エネルギーは分極の6次の項まで取られ、(2-2)式で与えられる。

(i) バイアス電界が印加されていない時； $E=0$ では $P_m=0$ であり、転移圧力 $P_c$ において次の関係が満たされねばならない；

$$\left[ \mathbf{F} \right]_{\substack{P=P_c, E=0 \\ P_m=P_n=0}} = \left[ \mathbf{F} \right]_{\substack{P=P_c, E=0 \\ P_m=0}} \quad \text{及び} \quad \left[ \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial P_n} \right]_{\substack{P=P_c, E=0 \\ P_m=0}} = 0$$

上記の関係に(2-2)式を代入して $P_c$ での反強誘電的分極の2乗は

$$P_{nc}^2 = -2\xi/\zeta \quad (2-20)$$

となる。

(2-2)式から $\zeta < 0$ とすると反強誘電体の自由エネルギーは分極が増加する程低くなり、無限大の分極の時状態は最も安定とならねばならず不合理を生ずる。それゆえ $\zeta > 0$ である。この条件を(2-20)式に適用すると $\xi < 0$ となる。1次相転移については条件

$$\left[ \zeta > 0, \xi < 0 \right] \text{が成立する。転移圧力 } P_c \text{ は } \left[ \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial P_n} \right]_{\substack{P=P_c, E=0 \\ P_m=0}} \text{ の関係に}$$

(2-20)式を代入し、(2-6)式を使うと

$$P_c = (f - u + h/2)/g = P_0 + 2f/g + h/2g \quad (2-21)$$

ここで $h = \xi^2/\zeta$ である。また反強誘電的分極は(2-3-b)式を $P_n^2$ について解いて

$$P_n^2 = -(4\xi/3\zeta) \left\{ 1 + \sqrt{1 + 3(f - u - gp)/2h} \right\} \quad (2-22)$$

となる。

誘電率は(2-4)式へ(2-22)式を代入して次のように示される。

$$1/\epsilon = 3f - 2(u + gp) + (4h/3) \left\{ 1 + \sqrt{1 + 3(f - u - gp)/2h} \right\} \quad (2-23)$$

転移圧力 $P_c$ での常誘電相と反強誘電相の誘電率の比 $K = \epsilon_{cp}/\epsilon_{ca}$ は(2-21)式を(2-5)式と(2-23)式に代入して次のように示される。

$$K = \epsilon_{cp}/\epsilon_{ca} = (1 + h/f)/(1 + h/4f) \quad (2-24)$$

1次相転移の場合の誘電率と反強誘電的分極の圧力依存性を図式的に示すと図2-4(a)と(b)になる。図2-4(a)は圧力が増加するとともに常誘電相から反強誘電相への相転移を示し、図2-4(b)は反強誘電相から常誘電相への

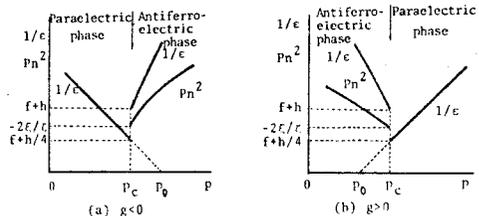


図2-4 圧力に伴う1次相転移

相転移を示す。

(ii) バイアス電界が印加されている時； $P_m \approx 0$  で  $P_n \approx 0$  であるので、自由エネルギー  $F$  対分極  $P_m$ 、電界  $E$  対分極  $P_m$  及び誘電率  $\epsilon$  対電界  $E$  の関係は (2-3-b) 式からの  $P_n^2$  の値を (2-2) 式-(2-4) 式に代入することにより数値計算的に与えられる。

(iii) 強いバイアス電界が印加されている時；2次相転移の場合と同様、 $E$  が臨界電界  $E_a$  を越えると状態は反強誘電相から誘導相へ移る。この場合、 $P_m \approx 0$  で、 $P_n = 0$  である。それで、 $E$  対  $P_m$ 、 $E$  対  $\epsilon$  及び  $F$  対  $P_m$  の関係は (2-3-a) 式、(2-4) 式及び (2-2) 式から次のように示される。

$$E = \frac{1}{2} (u + g p + f + \xi P_m^2 + 3\zeta P_m^4 / 8) P_m \quad (2-25)$$

$$E = \frac{1}{5} \left[ 2(u + g p + f) + \frac{1}{\epsilon} - \frac{4}{5} h \left\{ 1 + \sqrt{1 - 5(u + g p + f - \frac{2}{\epsilon}) / 6h} \right\} \right] \\ \times \sqrt{-\frac{4\xi}{5\zeta} \left\{ 1 + \sqrt{1 - 5(u + g p + f - \frac{2}{\epsilon}) / 6h} \right\}} \quad (2-26)$$

$$W \equiv F - \frac{1}{2} c p^2 = -\frac{1}{4} (u + g p + f + \frac{3}{2} \xi P_m^2 + \frac{5}{8} \zeta P_m^4) P_m^2 \quad (2-27)$$

1次相転移を有する反強誘電体に対する解析結果は定数  $u = 9.48 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{F}$ 、 $g = -5.62 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{F} \cdot \text{kbar}$ 、 $f = 2.08 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{F}$ 、 $\xi = -3.31 \times 10^{11} \text{ m}^5/\text{F} \cdot \text{C}^2$  及び  $\zeta = 2.65 \times 10^{14} \text{ m}^9/\text{F} \cdot \text{C}^4$ <sup>9)</sup> を (2-22)、(2-23)、(2-25) 式等に代入することによって数値的に得られ、次のように要約される。

(1) 図2-2と同様な分極の二重履歴曲線が種々の圧力下で得られ、二重履歴曲線中の臨界電界  $E_a$  は一定温度下で圧力が増加するにつれて増大する。これは常圧の下で1次相転移を有する反強誘電体  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  において観測されている温度が減少するにつれて  $E_a$  が増大する事実<sup>10)</sup> に対応している。

(2) 種々の圧力下での誘電率の電界依存性は図2-3(b)と同様であり常圧の下での  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の反強誘電相における実験結果<sup>11)</sup> と定性的に対応している。

### § 2. 3 実験結果への適用

本解析を1次相転移を有する反強誘電体  $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$  (図2-4(b)のタイプ)<sup>4)</sup> の実験結果<sup>4)</sup> に適用する。図2-5の実線は種々の温度下での逆比誘電率 ( $1/\epsilon_r$ ) の圧力依存性を示す。常誘電相 ( $P > P_c = 1.14 \text{ kbar}$ ) では  $1/\epsilon_r$  は圧力とともに線形に増大しており (圧力に関するキュリー・ワイスの式)、体積電歪定数  $g$  を圧力に対する  $1/\epsilon$  の傾きから  $g = 5.32 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{F} \cdot \text{kbar}$  と算定する。また転移圧力  $P_c$  での常誘電相と反強誘電相の  $\epsilon$  の比の値  $K = 1.01$  及び特性圧力  $P_0$  を用いて (2-24) 式及び (2-21) 式から定数  $f = 3.93 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{F}$  及び  $h = 6.29 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{F}$  を得る。一方  $P_c$  の温度依存性は図2-5から  $P_c = \alpha - \beta T$  と求まる。ここで

$\alpha = 6.34 \text{ kbar}$ ,  $\beta = 1.66 \times 10^{-1} \text{ kbar}/^\circ\text{C}$ である。この関係を用いて、常誘電相に関しては(2-5)式及び反強誘電相に関しては(2-23)式へ上記の定数値を代入すれば、種々の温度下での $1/\epsilon_r$ の圧力依存性は図2-5の点線のように計算され、実験値とほぼ一致していることが判る。

## § 2. 4 結 言

本章で行った静水圧力下の反強誘電性の現象論的解析から得られた結論を要約すると次のようである。

- (1) 静水圧力下の反強誘電体に対するGibbs関数は、静水圧力下の強誘電体に対する自由エネルギー関数にKittel氏の反強誘電体モデルとCross氏の分極に関する変数変換を適用することによって、圧力、分極及び電界の項で示される。この自由エネルギー関数を基にして圧力に関するキュリー・ワイスの式、誘電率及び副格子の自発分極の圧力依存性及び誘電率の電界依存性等を導出し、種々の圧力下での分極の二重履歴曲線を定性的に説明した。
- (2) 本解析結果を反強誘電体 $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$ <sup>4)</sup>、 $\text{PbZrO}_3$ <sup>12)</sup>及び $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>9)</sup>等の実験結果に適用し、静水圧力下の反強誘電的現象を説明するのに有用であることを確めた。

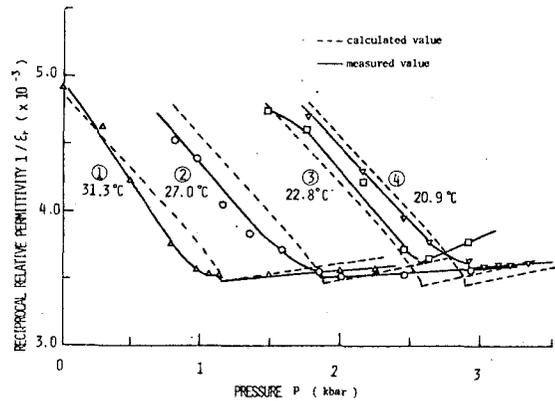


図2-5 1次相転移に属する反強誘電体 $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$ の実験結果への本解析の適用

参 考 文 献

- 1) A. F. Devonshire , *Phil. Mag.* **40** , 1040 (1949) , *ibid.* **42** , 1065 (1951)
- 2) C. Kittel , *Phys. Rev.* **82** , 729 (1951)
- 3) S. Fujimoto and N. Yasuda , *Japan. J. appl. Phys.* **15** , 595 (1976)
- 4) I. N. Polandov , *Soviet Phys. Solid State* **5** 838 (1963)
- 5) 藤本・安田 , *電気学会論文誌* **93-A** , 361 (1973)
- 6) G. A. Samara , *Advances in High Pressure Research* 3 (Academic Press 1969)
- 7) L. E. Cross , *J. Phys. Soc. Japan* **23** , 77 (1967)
- 8) K. Okada , *J. Phys. Soc. Japan* **28** , 58 (1970)
- 9) S. Fujimoto , N. Yasuda and H. Ukai , *Ferroelectrics* **10** , 96 (1976)
- 10) K. Okada and H. Sugie , *J. Phys. Soc. Japan* **25** , 1128 (1968)
- 11) K. Okada , M. I. Kay , D. T. Cromer and I. Almodovar , *J. chem. Phys.* **44** , 1648 (1966)
- 12) G. A. Samara , *Phys. Rev.* **B1** , 3777 (1970)

### 第3章 蟻酸銅四水和物の誘電的性質に及ぼす 静水圧力及び一軸性応力効果

#### §3.1 緒言

水素結合を有する層状構造物質である反強誘電体蟻酸銅四水和物〔 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ; Cupric Formate Tetrahydrate (CFTと略記)〕を取り上げる。CFTは常温・常圧では空間群  $P2_1/a$  に属し、図3-1のように  $z$  軸に沿って水分子と蟻酸銅分子が層状に交互に配列している。温度を下げると  $-38^\circ\text{C}$  で誘電異常<sup>3,4)</sup> を示し、常誘電相から反強誘電相へ転移し、 $b$  軸方向で分極の二重履歴曲線が観測<sup>4,5)</sup> された。以来中性子回折法<sup>6~10)</sup> やNMR法<sup>11,12)</sup> を用いてその構造が明らかにされ、また転移点での比熱異常<sup>13,14)</sup>、誘電緩和<sup>3,15~17)</sup>、自発分極<sup>4,5)</sup> 及び熱膨張<sup>18)</sup> 等について多くの研究がなされている。特に最近、CFTは2次元的強誘電体<sup>19)</sup>

としても注目されている。しかしながらCFTの反強誘電性の起源やその微視的相転移機構についてはいまだ不明の点が多い。中性子回折実験<sup>6~10)</sup> からCFTの常誘電相 $\leftrightarrow$ 反強誘電相転移は水分子中の水素結合上の陽子の2次元的秩序化によって特徴づけられる。反強誘電的転移温度  $T_n$  以下で水分子面 ( $ab$  面) 内では水素結合に基づく双極子が強誘電的に配列<sup>8,10)</sup> し隣接する水分子層内では逆方向に双極子が配列し、反強誘電状態にあると考えられている (図3-1参照)。それ故  $c$  軸に沿ってセルの doubling が観測<sup>7)</sup> されている。反強誘電相での空間群は  $P2_1/n$  である。<sup>8~10,12)</sup>

図3-2に  $T_n$  以上での水分子層の原子構造の模式図<sup>13)</sup> を示す。格子定数は  $a = 8.18 \pm 0.02 \text{ \AA}$  及び  $b = 8.15 \pm 0.02 \text{ \AA}$  とほぼ等しく、また図3-2に見られるように  $a$ 、 $b$  軸に沿う水素結合の網目構造は類似している。しかしながら  $a$ 、 $b$  軸間で誘電率に大きな異方性が見られ<sup>4,16)</sup> さらに  $b$  軸方向にのみ分極の二重履歴曲線が観測されている<sup>4,5)</sup>。最近  $b$  軸方向ばかりでなく  $a$  軸方向でも  $b$  軸と同様な秩序・無秩序型の誘電分散が観測された<sup>16)</sup>。このような誘電分散に関する微視的機構もまだ不明である。水素結合はCFTの相転移に重要な役割を果すけれども水素を重水

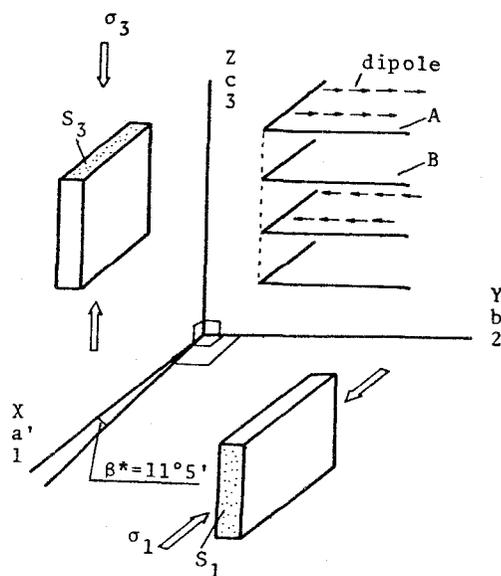


図3-1 2次元反強誘電体CFT A; 結晶水層の模式図及び座標系 B; 蟻酸銅の層

素で置換すると  $T_n$  は約  $10^\circ\text{C}$  上昇する。<sup>5, 13)</sup> この上昇割合は  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  型の水素結合強誘電体に比べると非常に小さい。<sup>20, 21)</sup> 一方  $\text{CF T}$  のキュリー定数は他の秩序・無秩序型の強誘電体に比べると一桁大きい。<sup>20, 22)</sup>

外部変数としての圧力は構成要素間の距離を直接変化させ、それらの間の相互作用を制御できる。特に結晶中の水素結合は機械的に弱いので、 $\text{CF T}$  の相転移に及ぼす圧力効果は大きいと予想される。更に  $\text{CF T}$  は層状構造をしているので層に平行あるいは垂直に一軸性応力を加えることは層内及び層間の双極子相互作用を変化させることができる。従って圧力（応力も含む）に伴う誘電的性質の変化を調べることは上記の不明点に新知見を与えてくれるものと期待される。

本章では静水圧力下での  $\text{CF T}$  の相転移に伴う誘電的性質の変化を誘電率・自発分極<sup>23)</sup> 及び複素誘電率の周波数特性<sup>24)</sup> の測定から実験的に明らかにし、現象論的考察<sup>25, 26)</sup> を行ない、更に一軸性圧縮力を層に垂直及び平行に印加して複素誘電率<sup>25~27)</sup> を調べて、その相転移機構を検討する。<sup>28, 29)</sup>

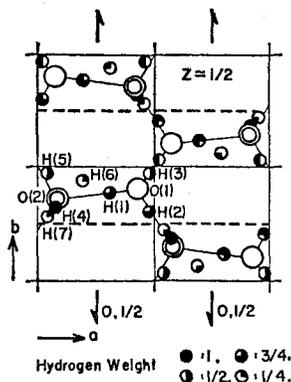


図3-2 室温における水素分子層の構造（陽子の無秩序化の度合を示す）

### § 3. 2 誘電率・自発分極の圧力依存性

ここでは静水圧力下の分極軸（ $b$  軸）に沿う誘電率<sup>23)</sup>、その直流電界効果及び分極の二重履歴曲線<sup>24)</sup> を明らかにする。

分極軸に沿う常圧での比誘電率  $\epsilon_r$  は温度  $T$  を下げるにつれ強誘電的な特性温度  $T_0$  に向かい発散の現象を示そうとするが、転移温度  $T_n$  ( $T_n > T_0$ ) で、層間の双極子による反強誘電的相関が強くなって、反強誘電相へ転移すると考えられている<sup>8, 10, 12, 30)</sup>（図3-1参照）。このような誘電的振舞はペロブスカイト型反強誘電体  $\text{PbZrO}_3$ <sup>31~33)</sup> においても知られている。

#### 3. 2. 1 試料及び実験方法

$\text{CF T}$  の単結晶を蒸発法により飽和水溶液から一定温度（ $20^\circ\text{C}$ ）下で成長させる。 $b$  軸に垂直に切り出した結晶板を  $\#1500 \text{ Al}_2\text{O}_3$  粉末で鏡面研磨した後電極として表面に  $\text{Ag}$  ペーストを塗布する。更に脱水から試料を保護するためにシリコン・ワニス<sup>34)</sup> をその表面に塗布する。試料の大きさは約  $5 \times 4 \times 0.3 \text{ mm}^3$  である。試料の静電容量及び誘電損失を変成器ブリッジでまた自発分極を改良型の Sawyer-Tower 回路<sup>34)</sup> で、更に直流抵抗を二端子電位差計法で測定した。試料の温度は試料の電極の近くに設置されたアルメル・クロメル熱電対で測定し、更にアルメル・クロメル熱電対への圧力効果<sup>35)</sup> に基づいて温度補正を行なった。試料への静水圧力印加装置は第8章に詳述されている。

#### 3. 2. 2 実験結果及び考察

一定温度下で圧力  $P$  を増加させた場合の分極軸方向の比誘電率  $\epsilon_r'$  を図3-3に示す。圧力

が増加するにつれて  $\epsilon_r'$  は増大し転移圧力  $P_c$  でピークを示す。図3-3の9°Cでの  $\epsilon_r'$ -P 曲線において  $P_c$  付近のデータ点が示されて いないのは、この領域では空間電荷に基づく誘電分散が優勢になって来るためである。  $P < P_c$  での常誘電相では  $1/\epsilon_r'$  が圧力とともに線形に減少し、前章で示された圧力に関するキュリー・ワイスの式、(2-5) 式、に従う。また  $P > P_c$  における反強誘電相での  $\epsilon_r'$  - P 曲線はほぼ(2-23) 式に従っている。図3-3の実線はそれらの式から転移点の圧力効果を支配する体積電歪定数を  $g = -3.82 \times 10^7 \text{ m/F} \cdot \text{kbar}$  として得た計算値を示し、実測結果と一致することが判る。

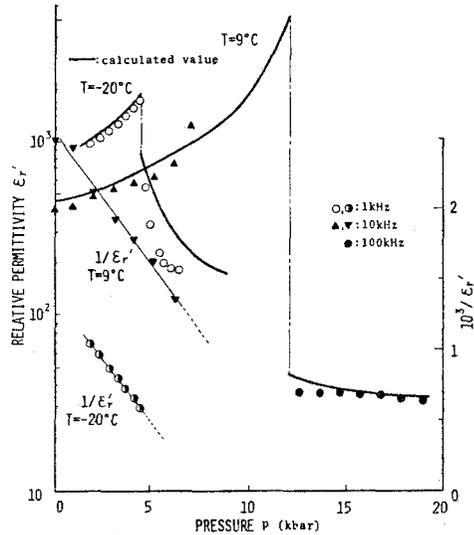


図3-3 CF T の b 軸方向に沿う比誘電率  $\epsilon_r'$  の圧力依存性

CF T の b 軸方向に沿う分極の二重履歴曲線が静水圧力下の反強誘電相で観測された。図3-4は  $P = 2.0 \text{ kbar} \cdot T = -37.5^\circ\text{C}$  における種々の電界の下での分極の二重履歴曲線を示す。  $10 \text{ kV/cm}$  以下の電界の下では分極  $P$  - 電界  $E$  の関係は初期誘電率に対応した小さな傾きを有する直線である(a)，電界を強めるに従って非線形が現われ(b)，明らかな二重履歴曲線が出現する(c)，(d)，及び(e)，更に強電界の下では二重履歴曲線は飽和する傾向を示す(f)。しかしながら  $4.5 \text{ kV/cm}$  以上の電界では試料は絶縁破壊を生ずる。  $4.5 \text{ kV/cm}$  の電界  $\cdot T = -35.5^\circ\text{C}$  の下での種々の圧力下における + E 側での分極の二重履歴曲線の半分を図3-5に示す。ループの面積は圧力が増加するとともに前章の現象論で予測したように(図2-2参照)増大する。すなわち試料に加えられる圧力が増大する程、自由エネルギー  $F$  は低くなり分極  $P$  はますます安定になる。このように高圧力になる程反強誘電相から強誘電的な誘導相に転移するのにはより大きな臨界電界が必要となる。もちろんこの場合の自由エネルギーは反強誘電相におけるより誘導相の方が低い。分極の二重履歴曲線の臨界電界  $E_c$  は圧力が増加するとともに増大し、図3-5から  $dE_c/dp = 3.4 \text{ V/cm} \cdot \text{bar}$  と評価される。ここで  $E_c$  の値はループの中心の電界の値で見積られる<sup>36)</sup>(図3-5での  $E_{c4}$  等)。  $E_c$  及び  $P$  のこのような圧力に伴う増加がループの面積を増大させる。

電界に対する分極の二重履歴曲線のループの高さの半分(図3-5参照)の値( $\frac{H}{2}$ )は図3-6の点線のように示される。 $\frac{H}{2}$  の値は電界が増加すると徐々に飽和する傾向を示す。その飽和値は副格子の自発分極の値  $P_n$  として評価される<sup>5)</sup>。このようにして得られた  $P_n$  の値の圧力依存性を図3-6のデータ点( $P_n, P$ )として示す。 $P_n$  は転移圧力  $P_c$  で零から  $P_{nc} \approx 5.0 \mu\text{C/cm}^2$

まで飛躍し、その後圧力とともに徐々に増加する。図3-6の実線は前章の現象論(2-20)式及び(2-22)式から計算された一定温度下での $P_n$ 対 $p$ 曲線を示し、実測値と一致している。

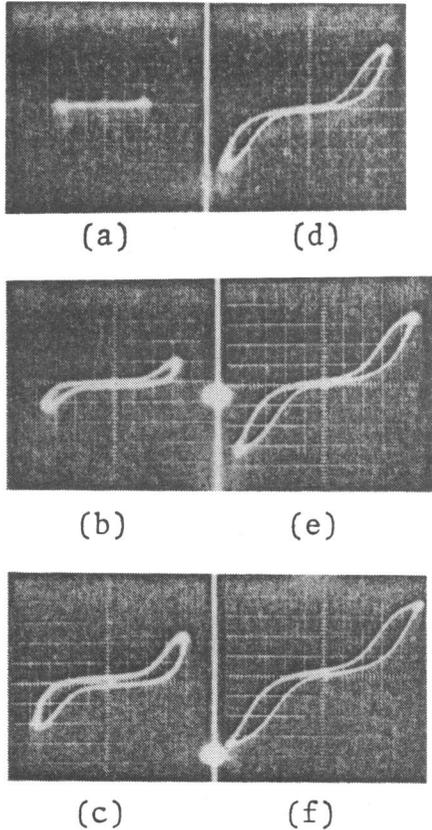


図3-4  $p = 2.0 \text{ kbar} \cdot T = -37.5^\circ\text{C}$ での種々の電界の下での分極の二重履歴曲線；横軸 $E : 8.5 \text{ kV/cm/div}$ 、縦軸 $P : 3.53 \mu\text{C/cm}^2/\text{div}$ 。

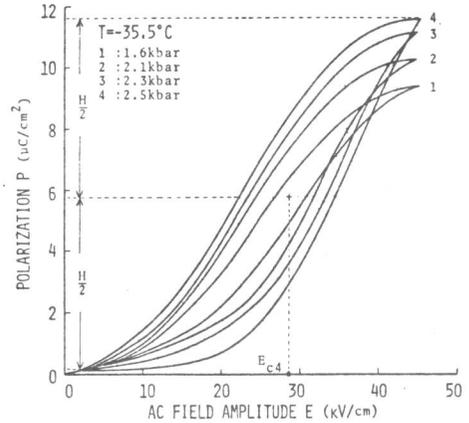


図3-5  $T = -35.5^\circ\text{C} \cdot E = 45 \text{ kV/cm}$ での種々の圧力下における分極の二重履歴曲線。

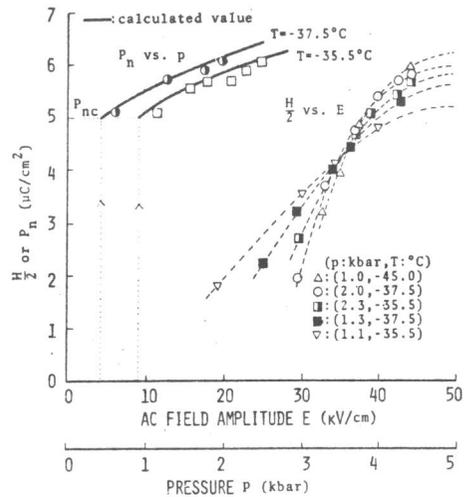


図3-6 種々の温度・圧力の下での二重履歴曲線のループの高さの半分( $H/2$ )の電界依存性および $T = -35.5$ と $T = -37.5^\circ\text{C}$ での副格子の自発分極 $P_n$ の圧力依存性。計算には $u = 8.76 \times 10^6 (T + 48.4) \text{ m/F}$ ,  $g = -3.82 \times 10^7 \text{ m/F} \cdot \text{kbar}$ ,  $f = 3.95 \times 10^7 \text{ m/F}$ ,  $\xi = -3.28 \times 10^{10} \text{ m}^5/\text{F} \cdot \text{C}^2$ 及び $\zeta = 1.26 \times 10^{13} \text{ m}^9/\text{F} \cdot \text{C}^4$ の値を用いた。

以上の実測結果を用いると図3-7に示すようなCFTの圧力-温度相図<sup>37, 25)</sup>を得る。圧力の増加に伴い転移温度 $T_n$ 及び $1/\epsilon_r' = 0$ の温度で決め

られる強誘電的な特性温度 $T_{n0}$ は $dT_n/dp \approx dT_{n0}/dp = 4.36^\circ\text{C}/\text{kbar}$ の割合で増大する。一方副格子の自発分極も圧力とともに増大している。従って定性的には永久双極子間の相互作用が圧力の増加に伴う双極子の密度の増加により増大し、その結果 $T_n$ 及び $T_{n0}$ は増大すると説明され、反強誘電相は圧力により安定化させられる。それ故CFTの相転移機構は第1章(II)で示した純粋な秩序・無秩序型であると考えられる。最近、反強誘電性の起源として水素結合上の陽子の変位 $\delta$ が提案されている<sup>16)</sup>けれどもこの考え方では第1章(I)で示したように水素結合上の陽子の2極小ポテンシャルのモデルに従うと圧力に伴って $\delta$ は減少する<sup>20, 21)</sup>ので分極は減少することになり本実測結果と矛盾する。従って反強誘電性の起源としては水分子等の極性分子グループの秩序・無秩序を考えるべきであろう。

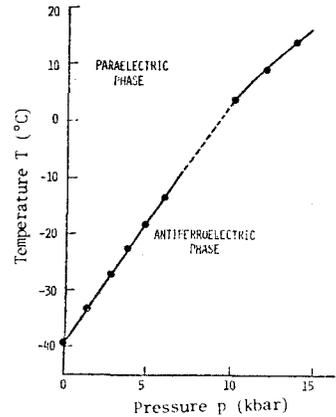


図3-7 蟻酸銅の温度-圧力相図

静水圧力下 ( $P = 1.7 \text{ kbar}$ ) での比誘電率の実数部 ( $\epsilon_r'$ ) の温度依存性を種々の直流電界  $E_0$  の下で、周波数  $1 \text{ kHz}$  ・弱い交流電界  $15 \text{ V/cm}$  により測定した結果を図3-8に示した。図3-8から次の事実が見い出される。 $E_0$ が増加するにつれて、(1)  $\epsilon_r'$  は  $T_n$  以上の常誘電相で減少し、 $T_n$  以下の反強誘電相で増大する、(2)  $T_n$  は低温度側に  $dT_n/dE_0 \approx -0.9^\circ\text{C}\cdot\text{cm}/\text{kV}$  の割合で移り、反強誘電相の領域は狭くなる(強誘電体の場合は逆にその領域は拡大される)、(3)  $T_n$  での  $\epsilon_r'$  のピーク値は減少し、その形は丸みを帯びてくる。<sup>38)</sup>

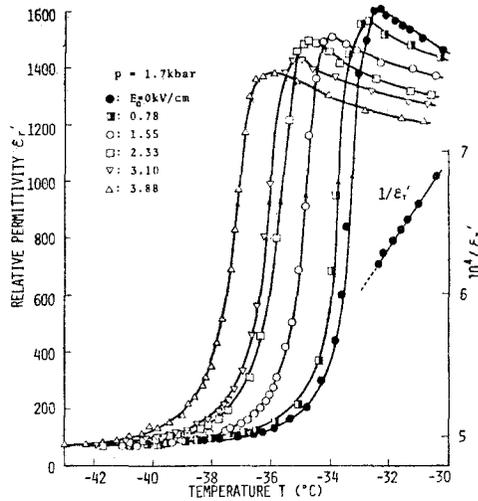


図3-8  $p = 1.7 \text{ kbar}$  における種々の直流電界の下での比誘電率の温度依存性

### § 3.3 複素誘電率の周波数特性

温度  $9^\circ\text{C}$  におけるCFTに圧力 ( $0 \sim 20 \text{ kbar}$ ) を加え、種々の周波数 ( $330 \text{ Hz} \sim 3 \text{ MHz}$ ) の下で測定した複素比誘電率の実数部  $\epsilon_r'$  と虚数部  $\epsilon_r''$  の圧力依存性をそれぞれ図3-9(A), (B)の実測点で示す。転移圧力  $P_c = 12 \text{ kbar}$  以下は常誘電相で、それ以上は反強誘電相である。

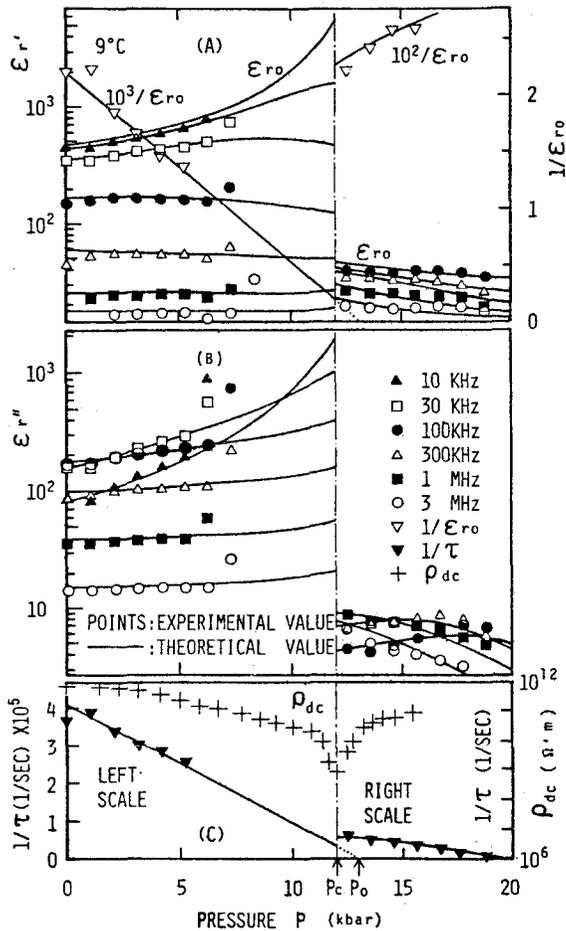


図3-9 複素誘電率の(A)実数部 $\epsilon_r'$ 、(B)虚数部 $\epsilon_r''$ と(C)緩和時間の逆数( $1/\tau$ )及び抵抗率 $\rho_{dc}$ の圧力特性。

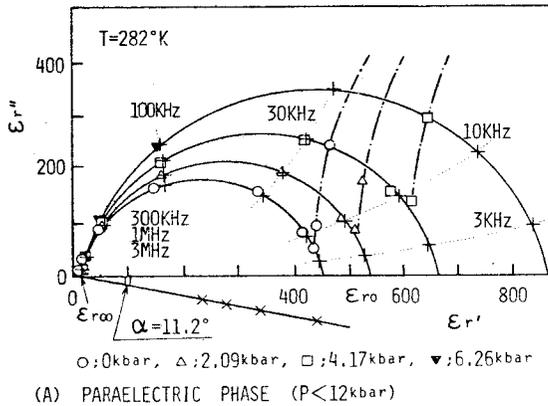
起こり (Maxwell-Wagner 形の分散)<sup>40)</sup>、CFT固有の誘電的性質を示しているものとは考えられない。従ってここでは第一分散についての検討は除き、常圧下での実験<sup>15)</sup>と同様、常誘電相と反強誘電相における第二分散の場合についてのみ言及する。

$P < P_c$ での常誘電相では、図3-9(A),(B)から判るように高周波数になる程、 $\epsilon_r'$ は減少し、圧力による $\epsilon_r'$ 及び $\epsilon_r''$ の変化割合も減少する。また図3-10(A)から、 $\epsilon_r'$ 及び $\epsilon_r''$ の実測点はCole-Coleの円弧則に従い、その円弧は圧力の増大に伴って大きくなることが判る。これらの円弧と実数軸との交点のうち、左側の交点を $\epsilon_{r\infty}$ 、右側の交点を $\epsilon_{r0}$ と記すと、それらはそれぞれ無限大周波数に対する比誘電率及び零周波数に対する静電的比誘電率に相当する。図から、 $\epsilon_{r\infty}$ は圧力に無関係に一定値となり、またどの円弧の中心も $\epsilon_{r\infty}$ を通る直線上

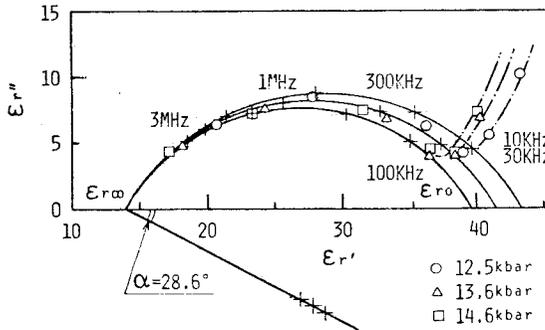
また図3-10(A),(B)はそれぞれ常誘電相及び反強誘電相での圧力をパラメーターにしたCole-Cole diagramである。図3-10より両相とも第一分散(鎖線)とCole-Coleの円弧則に従う第二分散(実線)とが同時に現われ、常誘電相では図(A)より3 kHz以下、反強誘電相では図(B)より30 kHz以下の低周波数領域で第一分散が、それ以上の領域でそれぞれ第二分散が起っていることが判る。

図3-9(C)に直流抵抗率 $\rho_{dc}$ の圧力依存性を示す。 $\rho_{dc}$ の値としては電界(約8 V/cm)印加後十分時間を経て(約5分)充電電流がなくなった後の飽和値を読み取った。なお10 V/cm以下の電界ではオーム接触であった。これによれば直流伝導は $P_c$ に近づくほど増大している。図3-10と比較すると、 $P_c$ に近づいて、直流伝導が増大するほど第一分散が優勢になることがわかる。それゆえ第一分散<sup>39)</sup>は $\text{NH}_4\text{NO}_3$ などと同様、直流伝導に寄与するようなイオンの一部が電極部における空間電荷を増大させるために

に位置することが判る。この直線と実数軸とのなす角を $\alpha$ とすると $\alpha = 1.12^\circ$ となり、Debye形分散(単一緩和)からのずれを示す $\beta$ の値は $\beta = 1 - (\frac{2}{\pi})\alpha = 0.88$ となる。図3-9(B)



(A) PARAELECTRIC PHASE ( $P < 12 \text{ kbar}$ )



(B) ANTIFERROELECTRIC PHASE ( $P > 12 \text{ kbar}$ )

図3-10 Cole-Cole図

で $\beta = 0.68$ となる。この値は常誘電相に比べて小さく、Debye形の単一緩和からのずれは大きい。一方、図3-9(A)及び(B)より判るように、 $\epsilon_r'$ は圧力とともに減少するが、 $\epsilon_r''$ はある圧力で最大値を示し、その最大値は高周波数になる程低圧力側(100 kHz・18.5 kbar, 300 kHz・16.8 kbar, 1 MHz・12.1 kbar)へ移る。この場合、 $\epsilon_r''$ の最大値の周波数による移行が温度特性の際は常誘電相で観測されるのに、圧力特性では反強誘電相で観測される。

CFTに対する一定静水圧力下での複素比誘電率 $\epsilon_r(\epsilon_r', \epsilon_r'')$ の周波数特性はCole-Coleの円弧則<sup>42, 38)</sup>を満足する。

$$\epsilon_r - \epsilon_{r\infty} = (\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}) / \{1 + (j\omega\tau)^\beta\} \quad (3-1)$$

ここに $\epsilon_r$ は角周波数 $\omega$ の関数で次のように与えられる。

$$\epsilon_r' = \epsilon_{r\infty} + (\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}) \frac{\{1 + (\omega\tau)^\beta \cos(\beta\pi/2)\}}{\{1 + (\omega\tau)^{2\beta} + 2(\omega\tau)^\beta \cos(\beta\pi/2)\}} \quad (3-2)$$

から任意の圧力に対して $\epsilon_r''$ の周波数特性を求め、その極大値を与える周波数(緩和周波数)から緩和時間 $\tau$ を算出し、圧力 $p$ との関係を描くと図3-9(C)に示すようになる。図より、 $\tau$ は $P_c$ に近づくほど $1/\tau \propto (P - P_0)$ ( $P_0$ は $1/\epsilon_r = 0$ となる特性圧力)の関係に従って増大し、秩序・無秩序型の強誘電体や反強誘電体で温度特性<sup>15, 38, 41)</sup>に対して観測されるcritical slowing-downの現象を示すことが判る。<sup>25, 26)</sup>

$P > P_c$ での反強誘電相では、図3-10(B)に見られるように、実測点( $\epsilon_r', \epsilon_r''$ )はほぼCole-Coleの円弧則に従うが、常誘電相の場合ほどではない。円弧は圧力の増加につれて小さくなる。 $\epsilon_{r\infty}$ の値は圧力に無関係にほぼ一定である。また各圧力に対する円弧の中心は $\epsilon_{r\infty}$ を通る直線上に位置し、 $\alpha = 28.6^\circ$ となり従っ

$$\epsilon_{r''} = (\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}) (\omega\tau)^\beta \sin(\beta\pi/2) / \{1 + (\omega\tau)^{2\beta} + 2(\omega\tau)^\beta \cos(\beta\pi/2)\} \quad (3-3)$$

また前述のように緩和時間 $\tau$ は常誘電相でcritical slowing-downの現象を示す〔図3-9 (C)〕<sup>15, 41)</sup>ので任意の温度 $T$ において

$$\tau = (h/kC) (\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}) \exp(\Delta\phi/kT) \quad (3-4)$$

と表わされる。ここで $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$  (Planckの定数),  $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{J/K}$  (Boltzmannの定数),  $C = 2.3 \times 10^{-7} \text{KF/m}$  (常圧でのキュリー一定数) 及び $\Delta\phi$ は双極子の活性化エネルギーである。

常誘電相について;  $\epsilon_{r'}$  と  $\epsilon_{r''}$  はそれぞれ (3-2) 式及び (3-3) 式を用いて計算されこれらの式の  $\epsilon_{r0}$  は前章の (2-5) 式によって与えられる。前述のように各圧力に対して  $\epsilon_{r\infty} = 1.4$  で、単一緩和からのずれは  $\beta = 0.88$  である。常圧・ $T = 282 \text{K}$  で観測された緩和時間  $\tau = 2.45 \times 10^{-6} \text{s}$  を用いると  $\Delta\phi$  は (3-4) 式から  $\Delta\phi = 5.81 \times 10^{-20} \text{J}$  と計算され、CFT<sup>15)</sup>について以前得られた値<sup>15)</sup> とほぼ一致している。以上の諸値を (3-2) 式~ (3-4) 式に代入すると ( $\Delta\phi$  は圧力に対して一定と仮定する), 常誘電相における複素比誘電率 ( $\epsilon_{r'}$ ,  $\epsilon_{r''}$ ) の圧力並びに周波数特性は図3-9 (A), (B) の実線のように描かれる。また緩和時間 $\tau$ の圧力依存性は図3-9 (C) の実線のように描かれる。これらの図より、CFTに対する常誘電相の誘電緩和は  $\beta = 0.88$  をもつ Cole-Cole の円弧則 (3-2) 式, (3-3) 式及び critical slowing-down 現象を表わす (3-4) 式によって説明できることが判る。

反強誘電相について; 常誘電相と同様  $\epsilon_{r'}$  と  $\epsilon_{r''}$  は (3-2) 式及び (3-3) 式を用いて計算される。これらの式の  $\epsilon_{r0}$  は反強誘電相での (2-23) 式によって与えられる。前述のように各圧力に対して  $\epsilon_{r\infty} = 1.4$  及び  $\beta = 0.68$  である。一方図3-9 (B) から判るように反強誘電相においては  $\epsilon_{r''}$  の最大値が高周波数になるほど低圧力側に移っている。この事実は  $\tau$  を表わす (3-4) 式の  $\Delta\phi$  を

$$\Delta\phi = \Delta\phi_0 \{1 + \gamma(P - P_c)\} \quad (3-5)$$

として圧力依存性をもたせ、このような  $\Delta\phi$  を含んだ  $\tau$  をもつ (3-3) 式を用いて説明できる。すなわち圧力が増加するほど、活性化エネルギー $\Delta\phi$ が高くなり、緩和周波数が減少すると考えられる。ここに  $\Delta\phi_0$  は  $P = P_c$  での活性化エネルギーであり、図3-9 (C) からの  $P_c$  での  $\tau$  の値 ( $1.49 \times 10^{-7} \text{s}$ ) と (2-23) 式より求まる  $\epsilon_{r0}$  の値を (3-4) 式に代入して  $\Delta\phi_0 = 5.77 \times 10^{-20} \text{J}$  と求められる。また  $\gamma$  は図3-9 (C) で示される反強誘電相での任意の圧力における  $\tau$  と (2-23) 式から計算される  $\epsilon_{r0}$  の値を (3-4) 式及び (3-5) 式に代入し、 $\gamma = 0.021/\text{kbar}$  となる。以上の諸値を (3-2) 式~ (3-5) 式に代入すると、反強誘電相における  $\epsilon_{r'}$  と  $\epsilon_{r''}$  の圧力並びに周波数特性が図3-9 (A), (B) の実線のように描かれ、また  $\tau$  の圧力依存性は図3-9 (C) の実線のように描かれる。このような反強誘電相で観測される誘電分散は結晶の不完全性例えば水分子の過不足などの欠陥<sup>15, 16, 43)</sup>によると考えられ

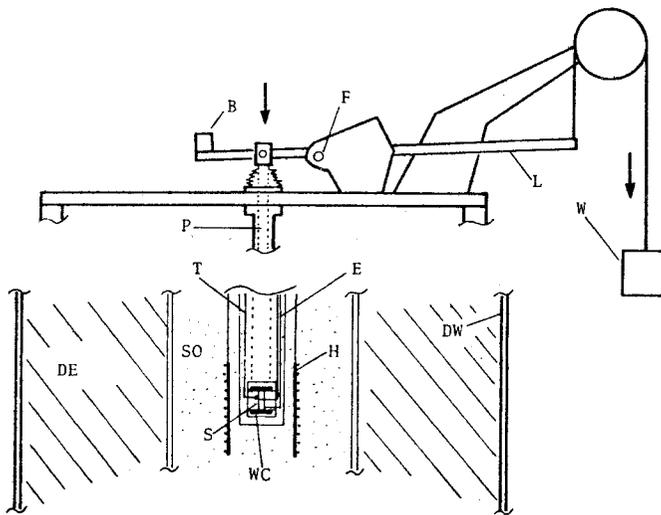
るけれども双極子の配列に関して水素結合網目構造中のどのような欠陥が重要な役割を担うかは不明である。

以上述べたように常誘電相では圧力に対して $\tau$ が $1/(P - P_0)$ に比例して増大する critical slowing-down現象が観測され圧力下のCFTの誘電分散は秩序・無秩序型の強誘電体に対するMasonの理論<sup>41)</sup>(分散が一つの緩和時間 $\tau$ で記述される単分散型)で説明される。

### § 3. 4 複素誘電率の一軸性応力依存性

#### 3. 4. 1 試料及び実験方法

試料は図3-1に見られる鏡面研磨された2種類のb板で、1つはc軸に垂直な表面 $S_3$ をもち、他はb及びc軸に平行な表面 $S_1$ をもつ。前者はCFTに、c軸に沿う一軸性応力を、後者はb、c軸に垂直であるa'軸に沿う一軸性応力を加えるための試料である。試料の形状はほぼ $1.5 \times 5 \times 6 \text{ mm}^3$ である。試料内での応力の不均質分布の効果(特に印加応力面で大きいと考えられる<sup>44)</sup>)を避けるために電極としての銀ペーストを試料のb面の中央部にのみ塗布した。図3-11は試料に一軸性応力を加えるための装置の模式図である。重り(W)を加えると腕(L)で増圧された一軸性応力が鏡面研磨された薄い円板状のWC合金を通して試料に加えらる。一軸性応力は歪ゲージ(Baldwin FAE)で較正した。図3-11に見られるように一軸性応力装置にセットされた試料はシリコンオイル中に浸される。一方、CFTの誘電緩和周波数(約10 kHz)以下の1 kHzの周波数で、 $5 \text{ V/cm}$ の弱い交流電界により交流ブリッジを用いて試料の静電容量及び誘電損失を測定した。



W = weight, L = lever arm, F = fulcrum, B = balancer, P = pressure transmitting rod, DE = dry ice and ethyl alcohol, SO = silicone oil, T = thermocouple, S = sample, WC = WC-alloy disk, H = heater, E = electrical lead wire, and DW = Dewar.

図3-11 一軸性応力印加装置

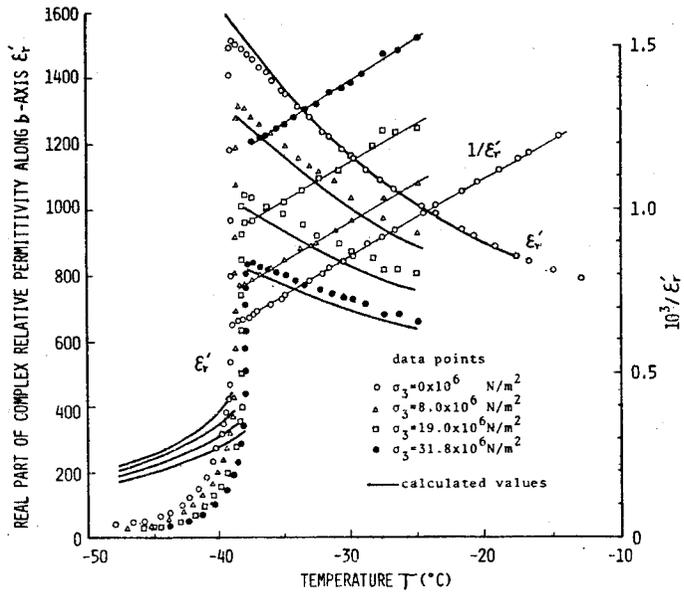


図 3-1 2(a) 種々の  $c$  軸方向に沿う応力  $\sigma_3$  の下での  $b$  軸方向複素誘電率の実数部  $\epsilon'_{r'}$  の温度依存性

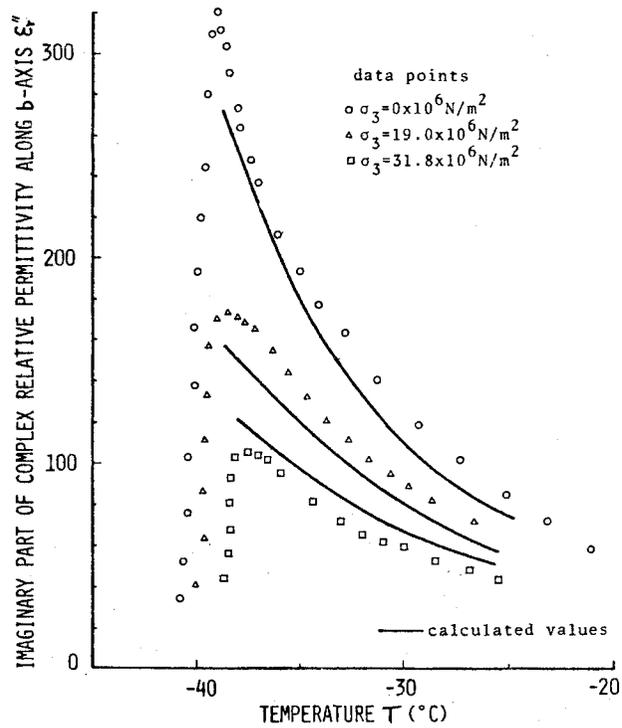


図 3-1 2(b) 種々の  $\sigma_3$  の下での  $\epsilon''_{r'}$  の温度依存性

### 3. 4. 2 実験結果及び考察

図3-1に示すように直交座標系,  $X \equiv a'$ ,  $Y \equiv b$ ,  $Z \equiv c$  (ここで  $a$  軸と  $a'$  軸のなす角は  $11^\circ 5'$ ) を選ぶ。  $c$  軸に沿う一軸性応力  $\sigma_3$  (Case A) 及び  $a'$  軸に沿う一軸性応力  $\sigma_1$  (Case B) の下 (図3-1参照) で誘電測定を行なった。<sup>28)</sup>

Case A について; 種々の  $\sigma_3$  の下での CFT の  $b$  軸方向に沿う複素比誘電率の実数部  $\epsilon_r'$  及び虚数部  $\epsilon_r''$  の温度依存性を図3-12(a), (b) にそれぞれ示す。 図より次の事実が判る。(i) 種々の  $\sigma_3$  の下で転移温度  $T_n$  において  $\epsilon_r'$  の値はピークを示す。  $\sigma_3$  の増加に伴い  $T_n$  は増大し,  $T_n$  での  $\epsilon_r'$  のピーク値は減少する。(ii)  $1/\epsilon_r'$  の値は種々の  $\sigma_3$  の下で常誘電相において温度に伴い直線的に増加し, キュリー・ワイスの法則に従う。

$$\epsilon_r' = C / (T - T_{n0}) \quad (3-6)$$

ここでキュリー一定数  $C$  は  $\sigma_3$  に殆ど独立で,  $1/\epsilon_r' = 0$  となる特性温度  $T_{n0}$  は  $\sigma_3$  の増加に伴い減少する。(iii)  $\epsilon_r''$  の値も種々の  $\sigma_3$  の下で  $T_n$  においてピーク値を示し,  $\sigma_3$  の増加に伴い減少する。またピーク値の鋭さは  $T_n$  の近くで  $\sigma_3$  の増加に伴い丸みを帯びてくる。

Case B について; 種々の  $\sigma_1$  の下での  $\epsilon_r'$  及び  $\epsilon_r''$  の温度依存性を図3-13(a), (b) にそれぞれ示す。  $\sigma_1$  の下での  $\epsilon_r'$  及び  $\epsilon_r''$  の振舞は定性的には図3-12(a), (b) と同様であり, 常誘電相において  $\epsilon_r'$  はキュリー・ワイスの法則に従う。

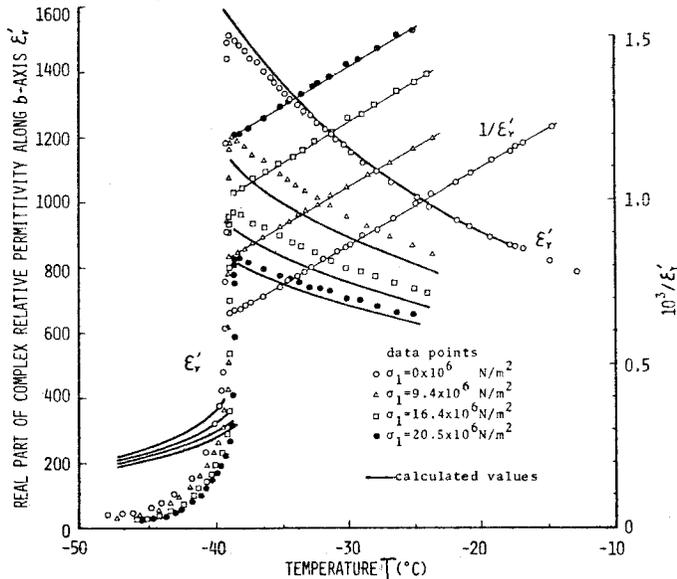


図3-13(a) 種々の  $a'$  軸に沿う応力  $\sigma_1$  の下での  $b$  軸方向複素誘電率の実数部  $\epsilon_r'$  の温度依存性

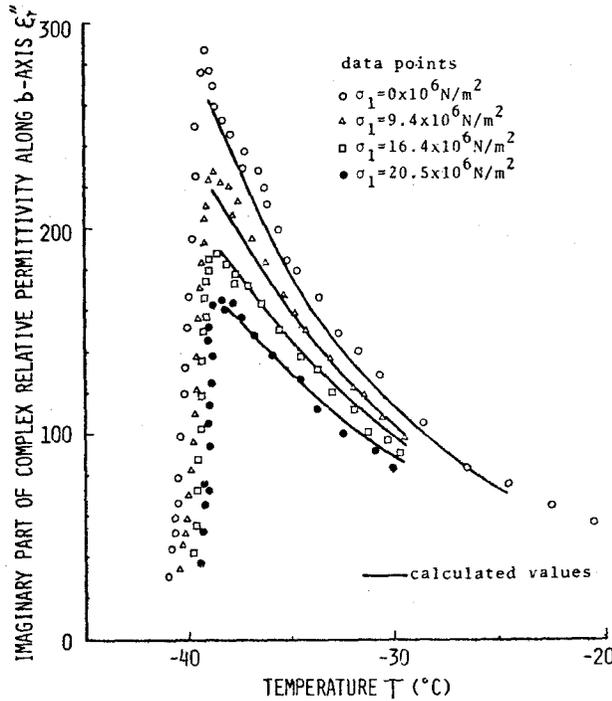


図3-13(b) 種々の $\sigma_1$ の下での $\epsilon_r''$ の温度依存性

換算転移温度〔 $T_n(\sigma_i \text{ or } P) - T_n(0)$ 〕及び換算特性温度〔 $T_{n0}(\sigma_i \text{ or } P) - T_{n0}(0)$ 〕の一軸性応力あるいは圧力依存性を図3-14(a), (b)にそれぞれ示す。転移温度 $T_n$ は応力増加に伴い $dT_n/d\sigma_3 = 3.3 \times 10^{-8} \text{K}/(\text{N}/\text{m}^2)$ 及び $dT_n/d\sigma_1 = 2.6 \times 10^{-8} \text{K}/(\text{N}/\text{m}^2)$ の割合で直線的に増加する(図3-14(a))。特性温度 $T_{n0}$ は応力増加に伴い $dT_{n0}/d\sigma_3 = -6.7 \times 10^{-7} \text{K}/(\text{N}/\text{m}^2)$ 及び $dT_{n0}/d\sigma_1 = -10.8 \times 10^{-7} \text{K}/(\text{N}/\text{m}^2)$ の割合で直線的に減少する(図3-14(b))。ここで特性温度 $T_{n0}$ の圧力依存性は $dT_{n0}/dp \approx dT_n/dp > 0$ <sup>25, 26)</sup>であるのに、その応力依存性は $dT_{n0}/d\sigma_i < 0$ となることが注目される。図3-12(a)及び-13(a)に見られる応力増加に伴う $T_n$ での $\epsilon_r'$ の値( $\epsilon_r'_{\text{max}}$ )の減少は(3-6)式からの $\epsilon_r'_{\text{max}} = C/(T_n - T_{n0})$ の関係により応力が増加する程( $T_n - T_{n0}$ )が増加することに関係していることが判る。

次に転移温度、特性温度及び複素誘電率の応力依存性の結果を熱力学的及び現象論的に考察する。

CFTは1次相転移を有するので転移温度 $T_n$ の応力 $\sigma_i$ 依存性はクラジウス・クラペイロンの式<sup>45)</sup>に従う。

$$dT_n/d\sigma_i = \Delta x_i / \Delta S_0 \quad (3-7)$$

ここで添え字  $i = 1, 2, 3$  は図3-1に示すような直交座標軸  $X, Y, Z$  に対応する。 $\Delta x_i$  は  $T_n$  での  $i$  方向に沿う自発歪及び  $\Delta S_0$  は  $T_n$  での エントロピー変化である。 $Z$  軸(3)方向での  $T_n$  の一軸性圧縮力依存性 ( $dT_n/d\sigma_3$ ) は (3-7) 式に実測値  $\Delta x_3 = 0.97 \times 10^{-3}$  <sup>18)</sup> 及び  $\Delta S_0 = 0.85 \text{ cal/mole K}$  <sup>14)</sup> を代入して  $3.4 \times 10^{-8} \text{ K/(N/m}^2\text{)}$  と計算される。また  $X$  軸(1)及び  $Y$  軸(2)方向での  $dT_n/d\sigma_1$  及び  $dT_n/d\sigma_2$  は (3-7) 式に実測値  $\Delta x_1 = 0.73 \times 10^{-3}$  ( $\Delta x_a = 0.74 \times 10^{-3}$  <sup>18)</sup> <sup>6)</sup> 及び  $\beta^* = 11^\circ 5'$  から算定される、図3-1参照) 及び  $\Delta x_2 = -0.49 \times 10^{-3}$  <sup>18)</sup> を代入してそれぞれ  $2.6 \times 10^{-8}$

及び  $-1.7 \times 10^{-8} \text{ K/(N/m}^2\text{)}$  と計算される。一方、 $T_n$  の  $c$  軸方向及び  $a'$  軸方向に沿う応力依存性は以前に示したようにそれぞれ  $dT_n/d\sigma_3 = 3.3 \times 10^{-8}$  及び

$dT_n/d\sigma_1 = 2.6 \times 10^{-8} \text{ K/(N/m}^2\text{)}$  と実測されている。従って  $\Delta V = \Delta x_1 + \Delta x_2 + \Delta x_3$  の関係を用いると、 $dT_n/d\sigma_2$  の実験値は静水圧力下での実測値  $dT_n/dp = 4.36 \times 10^{-8} \text{ K/(N/m}^2\text{)}$  から実測値  $dT_n/d\sigma_1 + dT_n/d\sigma_3 = 5.9 \times 10^{-8} \text{ K/(N/m}^2\text{)}$  を差し引くことによって  $-1.5 \times 10^{-8} \text{ K/(N/m}^2\text{)}$  と評価される。このようにクラジウス・クラペイロンの式から計算された  $dT_n/d\sigma_i$  の値は実測値とよく一致している。これらの事からはほぼ理想的に一軸性圧縮力が試料に加えられていると考えられる。

前章と同様な現象論(附録(A・3)式参照)に基づくと応力  $\sigma$  下での CFT の複素誘電率の実数部は次式で与えられる。

$$1/\epsilon_r' \epsilon_0 = g\sigma + u + \frac{1}{2}f + \frac{3}{8}\xi(P_m^2 + P_n^2) + \frac{5}{32}\zeta(P_m^4 + P_n^4 + 6P_m^2 P_n^2) \quad (3-8)$$

常誘電相では副格子の自発分極  $P_a, P_b$  は零であるので、強誘電的分極  $P_m (= P_a + P_b)$  及び反強誘電的分極  $P_n (= P_a - P_b)$  は零である。従って

$$1/\epsilon_0 \epsilon_r' = g\sigma + u + \frac{1}{2}f \quad (3-9)$$

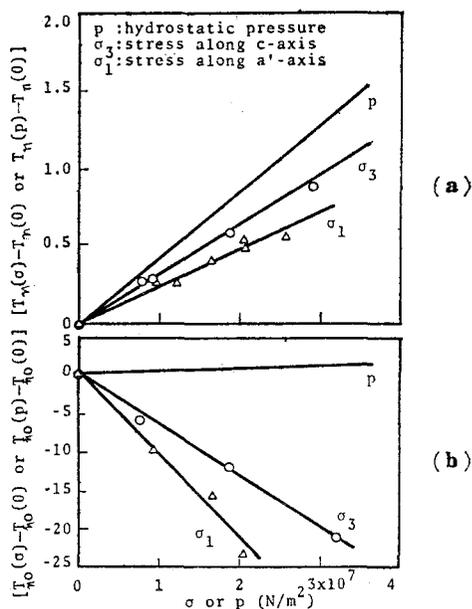


図3-14(a) 換算相転移温度 [ $T_n(\sigma)$  or  $T_n(p) - T_n(0)$ ] 及び(b)換算特性温度 [ $T_{no}(\sigma)$  or  $T_{no}(p) - T_{no}(0)$ ] の応力及び圧力特性

となる。ここで  $u = (T - T_1)/C$  及び  $T_1$  は  $u = 0$  となる定数である。特性温度  $T_{n0}$  は (3-9) 式から  $1/\epsilon_0 \epsilon_r' = 0$  より次式で与えられる。

$$T_{n0} = T_1 - (g\sigma + \frac{1}{2}f)C \quad (3-10)$$

反強誘電相では  $P_a = -P_b$ , 従って  $P_m = 0$  及び附録 (A・2b) 式からの  $P_n$  を (3-8) 式に代入して  $\epsilon_r'$  は次式で与えられる。

$$1/\epsilon_0 \epsilon_r' = -4(g\sigma + u) + 3f + \frac{1}{2}H \left\{ 1 + \left[ 1 - 8(g\sigma + u - \frac{1}{2}f)/H \right]^{1/2} \right\} \quad (3-11)$$

ここで  $H = \xi^2 / \zeta$  である。また転移温度  $T_n$  は  $F_{P_m = P_n = 0}^{para.} = F_{P_m = 0, E = 0}^{Antiferro.}$  及び  $(\partial F / \partial P_n)_{P_m = 0, E = 0} = 0$  [附録 (A・1) 式参照] の2条件より次式のように求められる。

$$T_n = T_1 - (g\sigma - \frac{1}{2}f - \frac{3}{32}H)C \quad (3-12)$$

$T_n$  での反強誘電相に対する常誘電相の誘電率の比  $R$  は (3-12) 式を (3-11) 式と (3-9) 式に代入して次式のように求められる。

$$R = \epsilon_r'_{para.} / \epsilon_r'_{Anti.} = (f + \frac{3}{8}H) / (f + \frac{3}{32}H) \quad (3-13)$$

以上の誘電的關係式を用いて、転移温度  $T_n$ , 特性温度  $T_{n0}$  及び複素誘電率の実数部の一軸性応力依存性について検討する。

まず転移温度の応力依存性を支配する電歪定数項  $g\sigma$  は自発分極が単斜晶系の  $b$  軸に沿って存在しているので  $g\sigma = \sum_{i=1}^6 g_{2i} \sigma_i$  <sup>45)</sup>。ここで  $i$  は Voigt 記号を、 $g_{2i}$  は電歪定数を、 $\sigma_i$

は応力テンソル成分を示す。CFT は空間群  $P2_1/a$  に属するので  $g_{21}, g_{22}, g_{23}, g_{25} \neq 0$  <sup>45)</sup> 及び  $g_{24}, g_{26} = 0$  の関係がある。それ故特性温度  $T_{n0}$ , 及び転移温度  $T_n$  の応力依存性は

$$\partial T_{n0} / \partial \sigma_i = - [g_{2i} + (1/2) \partial f / \partial \sigma_i] C \quad (3-14)$$

$$\partial T_n / \partial \sigma_i = - [g_{2i} - (1/2) \partial f / \partial \sigma_i] C \quad (3-15)$$

として表わされる。 $g_{23}$ , 及び  $\partial f / \partial \sigma_3$  の値は実測値  $dT_{n0} / d\sigma_3$ ,  $dT_n / d\sigma_3$ , 及び  $C$  を (3-14) 式と (3-15) 式に代入して  $g_{23} = -9.6 \times 10^{-1}$  及び  $\partial f / \partial \sigma_3 = 21.3 \times 10^{-1} m^3 / NF$  と求まる。

一方、これらの  $g_{2i}$  及び  $\partial f / \partial \sigma_i$  の値は  $T_n$  での自発歪, エントロピー変化からも評価される。附録に示す (A・4) 式と (A・5) 式を組み合わせ次の関係が得られる。

$$\frac{1}{C} \frac{\Delta x_i}{\Delta S_0} = g_{2i} - \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial \sigma_i} \quad (3-16)$$

(3-16) 式の左辺の値は  $T_n$  での実験値  $\Delta x_3$ ,  $\Delta S_0$  <sup>18)</sup> <sup>14)</sup> 及びキュリー定数  $C$  から  $10.4 \times 10^{-2} m^3 / NF$  と求められ、また上述の  $g_{23}$ , 及び  $\partial f / \partial \sigma_3$  の値を用いて (3-16) 式の右

辺の値を求めると  $10.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{NF}$  となり、両者の値の一致は良い。従って誘電測定より得られた  $g_{23}$ 、及び  $\partial f/\partial \sigma_3$  の値は合理的であることがわかる。

種々の  $\sigma_3$  の下での複素比誘電率の実数部の温度依存性を (3-9) 式及び (3-11) 式から計算し図 3-1 2(a) の実線で示す。ここで (3-9) 式及び (3-11) 式の係数は  $f = 21.3 \times 10^{-1} (\text{m}^3/\text{NF}) \sigma_3 + f_0$ 、 $f_0$  は  $\sigma_3 = 0$  での  $f$  の値、 $H = 7.12 \times 10^8 \text{ m/F}$ 、 $T_1 = -61.8^\circ\text{C}$  及び  $f_0 = 4.77 \times 10^6 \text{ m/F}$  である。

一方、種々の  $\sigma_1$  の応力下でも、 $\sigma_3$  の下での場合と同様次の様に諸係数は求められる。まず電歪定数は (3-14) 式と (3-15) 式から実測値  $dT_n/d\sigma_1 = 2.6 \times 10^{-8} \text{ K}/(\text{N/m}^2)$  と  $dT_n/d\sigma_1 = -10.8 \times 10^{-7} \text{ K}/(\text{N/m}^2)$  を用いて、 $g_{21} = -16.0 \times 10^{-1} (\text{m}^3/\text{NF})$  及び  $\partial f/\partial \sigma_1 = 33.5 \times 10^{-1} (\text{m}^3/\text{NF})$  と求まる。これらの電歪定数は  $\sigma_3$  の下での場合と同様 (3-16) 式により検査され合理的な値であることがわかる。また  $\sigma_1$  の下での  $\epsilon_r'$  の温度依存性を (3-9) 式と (3-11) 式から計算し図 3-1 3(a) の実線で示す。

次に CFT の誘電緩和は前節で示したように Cole-Cole の円弧則に従っており、複素比誘電率の虚数部  $\epsilon_r''$  は (3-3) 式及び (3-4) 式に従う。巻田氏ら<sup>15)</sup> によれば双極子のフリップ・フロップに関する活性化エネルギー  $\Delta\phi$  は常圧の常誘電相では  $\Delta\phi = \Delta\phi_0 [1 + \alpha(T - T_n)]$  の関係によって示される。ここで  $\alpha = 2.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  である。CFT に応力が加えられると双極子のフリップ・フロップは束縛され、従って  $\Delta\phi$  は次式により  $\sigma$  が増大するとともに増加すると考えられる。

$$\Delta\phi = \Delta\phi_0 [1 + \alpha(T - T_n) + \gamma_i \sigma_i] \quad (3-17)$$

ここで係数  $\gamma_i$  は  $\sigma_i$  と  $T$  には独立である。

常誘電相における種々の  $\sigma_3$ 、及び  $\sigma_1$  の下での  $\epsilon_r''$  の温度依存性を (3-3) 式と (3-4) 式から計算し図 3-1 2(b) 及び図 3-1 3(b) の実線で示す。この場合常圧下での巻田氏<sup>15)</sup> らによって得られた  $\beta = 0.9$ 、 $\epsilon_{r\infty} = 5$  また本実験で得られた  $C = 3.3 \times 10^{-7} \text{ KF/m}$ 、 $\Delta\phi_0 = 5.23 \times 10^{-20} \text{ J}$ 、 $\gamma_3 = 1.1 \times 10^{-9} / (\text{N/m}^2)$  及び  $\gamma_1 = 60.0 \times 10^{-9} / (\text{N/m}^2)$  の諸定数を用いた。ここで注目すべきことは  $\gamma_1$  の値は  $\gamma_3$  の値に比べ約 55 倍にも達し、双極子のフリップ・フロップの活性化エネルギーの応力依存性は大きな異方性を示すことである。この異方性 ( $\gamma_1 > \gamma_3$ ) は図 3-1 に示すような  $c$  軸に沿って強誘電的な水分子層が重い蟻酸銅の層によって挟まれている層状構造に由来すると考えられる。

以上の現象論的考察において、 $P_a P_b$  の係数  $f$  は静水圧力には殆ど依存しないけれども、応力には強く依存している。 $f$  は CFT の場合、層間の双極子の相互作用の程度を与える量とみられ、 $f$  に対する  $\sigma_3$  の影響は  $\sigma_1$  の影響よりも大きいと考えられる (図 3-1 参照)。しかし実験結果によれば  $\partial f/\partial \sigma_3$  の値と  $\partial f/\partial \sigma_1$  の値とは同程度となっている。この理由を石橋氏らのモデル<sup>30, 46)</sup> を用いて検討してみる。石橋氏らは層内での双極子の  $b$  軸に沿う配向と  $a$  軸に沿う配向との間のエネルギー差を示す配向のエネルギー ( $\Delta\psi$ ) を導入し、水分子を構成する水素原子の

配列に氷の条件（1個の酸素の近くには2個の水素が存在し、しかも水素結合上には1個の水素が存在する<sup>13)</sup>）を課して、CFTの1次の反強誘電的相転移に関する理論を発展させた。そして反強誘電的相転移を生ずるためには $\Delta\psi$ がある正の値（ $\Delta\psi/k \approx 140\text{K}$ ）以上でなければならないと指摘した。そのモデルによれば層間の双極子相互作用は配向エネルギー $\Delta\psi$ と密接に関係しており、その値は層に垂直な応力 $\sigma_3$ よりも層に平行な応力 $\sigma_1$ に強く依存（図3-1参照）するので、係数 $f$ の値も $\sigma_3$ より $\sigma_1$ に基づく $\Delta\psi$ の変化に大きな影響を受けるものと考えられる。図3-15は石橋氏らのモデルを用い、 $T_n$ と $T_{n0}$ の応力及び静水圧力依存性から計算した層内の双極子の相互作用を表わすパラメーター $\lambda$ 及び層間の双極子の相互作用を表わすパラメーター $\mu$ （いずれも $\Delta\psi$ の関数<sup>29)</sup>）を示す。図より $\lambda$ 、 $|\mu|$ への応力の影響は静水圧力の影響よりも大きいことがわかる。特に、応力（ $\sigma_1$ あるいは $\sigma_3$ ）増加に伴い、 $\mu$ の値は増大し、 $\lambda$ の値は減少する。すなわち層間での双極子の反強誘電的相関が強くなり（ $dT_n/d\sigma_i > 0$ ）、一方層内の双極子の強誘電的相関が弱くなる（ $dT_{n0}/d\sigma_i < 0$ ）ことを示している。浜野氏らは<sup>16)</sup>最近、 $a$ 軸方向でも、 $T_n$ で小さな誘電異常並びに $b$ 軸方向で観測されていると同様な誘電分散が存在することを見出した。そして誘電率の温度特性及び $b$ 軸方向で異常な大きさをもつキュリー定数（秩序・無秩序型では約 $10^{-8}\text{K}\cdot\text{F}/\text{m}$ のorderの大きさであるが、CFTの場合は $3.3 \times 10^{-7}\text{K}\cdot\text{F}/\text{m}$ である。）を石橋氏らのモデルを用いて説明している。

上述のようにCFTの誘電的性質への圧力効果は現象論で定性的には説明されるがその物理的な理由づけについては、例えば石橋氏らのモデルにおける配向エネルギー $\Delta\psi$ 等の微視的な取り扱いが必要で、その圧力（応力を含む）依存性が知らなければならない。

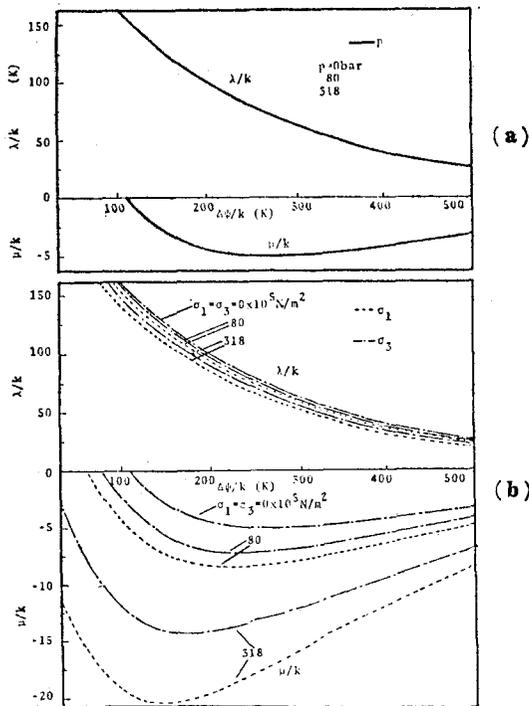


図3-15、種々の(a)圧力及び(b)応力の下での配向エネルギー( $\Delta\psi$ )の関数としての層内の双極子相互作用を示すパラメータ( $\lambda/k$ )と層間の相互作用を示すパラメータ( $\mu/k$ )

### § 3. 5 結 言

本章での反強誘電体蟻酸銅四水和物の誘電的性質に対する圧力（一軸性応力を含む）効果の実験から得られた結論は次の様にまとめられる。

- (1) 常誘電相及び反強誘電相での比誘電率は圧力に関するキュリー・ワイスの式など、第2章の現象論に従うことを明らかにし、相転移温度の圧力依存性を支配する電歪定数を  $g = -3.82 \times 10^7 \text{ m/F} \cdot \text{kbar}$  と評価した。
- (2) 分極の二重履歴曲線が静水圧力下で観測され、現象論で予測したように圧力が増加する程、蝶形のループは増大し、副格子の自発分極及び反強誘電相から誘導相への臨界電界は増大する。分極の圧力に伴う増大と反強誘電的相転移温度の正符号の圧力係数から C F T の相転移機構は純粋な秩序・無秩序型であると提案する。
- (3) 静水圧力下での常誘電相における誘電緩和は  $\beta = 0.88$  をもつ Cole-Cole の円弧則に従う。緩和時間  $\tau$  は転移圧力に近づくにつれて、 $1/\tau \propto (P - P_0)$  の関係に従って著しく大きくなる critical slowing-down 現象（秩序・無秩序型の強・反強誘電体に特有な現象で普通温度に対して知られている）を示すことを明らかにした。反強誘電相における誘電緩和は  $\beta = 0.68$  をもつ Cole-Cole の円弧則に定性的に従っている。
- (4) 相転移温度  $T_n$  の c 軸及び a' 軸に沿う一軸性応力依存性をそれぞれ  $dT_n/d\sigma_3 = 3.3 \times 10^{-8} \text{ K}/(\text{N}/\text{m}^2)$  及び  $dT_n/d\sigma_1 = 2.6 \times 10^{-8} \text{ K}/(\text{N}/\text{m}^2)$  と決定した。これらの値はクラジウス・クラペイロンの式から熱力学的に算定される値と一致している。種々の応力下での常誘電相において複素誘電率の実数部の温度依存性はキュリー・ワイスの法則に従う。また特性温度  $T_{n0}$  の c 軸及び a' 軸に沿う一軸性応力依存性をそれぞれ  $dT_{n0}/d\sigma_3 = -6.7 \times 10^{-7} \text{ K}/(\text{N}/\text{m}^2)$  及び  $dT_{n0}/d\sigma_1 = -10.8 \times 10^{-7} \text{ K}/(\text{N}/\text{m}^2)$  と決定した。これらの応力依存性 ( $dT_{n0}/d\sigma_i < 0$ ) はその静水圧力依存性 ( $dT_{n0}/dp \equiv dT_n/dp > 0$ ) とは大きく異なっている。
- (5) 種々の一軸性応力下での誘電的性質を一軸性応力下の反強誘電体に対する現象論により説明し、電歪定数を  $g_{23} = -9.6 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{F}$  及び  $g_{21} = -16.0 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{F}$  と評価した。さらに常誘電相における双極子のフリップ・フロップに関する活性化エネルギーが応力増加に伴い増大することを明らかにし、その応力係数を  $\gamma_3 = 1.1 \times 10^{-9}/(\text{N}/\text{m}^2)$  及び  $\gamma_1 = 60.0 \times 10^{-9}/(\text{N}/\text{m}^2)$  と評価した。これらの  $\gamma_i$  の値は大きな異方性を示す。

## 参 考 文 献

- 1) R. Kiriyama, H. Ibamoto and K. Matsuo, *Acta Cryst.* **7**, 482 (1954)
- 2) H. Kiriyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 3146 (1962)
- 3) H. Kiriyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 1199 (1962)
- 4) K. Okada, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 252 (1965)
- 5) K. Okada and H. Sugie, *J. Phys. Soc. Japan* **25**, 1128 (1968)
- 6) K. Okada, M. I. Kay, D. T. Cromer and I. Almodovar, *J. Chem. Phys.* **44**, 1648 (1966)
- 7) K. C. Tuberfield, *Solid State Commun.* **5**, 887 (1967)
- 8) M. I. Kay and R. Kleinberg, *Ferroelectrics* **4**, 147 (1972)
- 9) M. I. Kay, *Ferroelectrics* **9**, 171 (1975)
- 10) R. Youngblood and J. D. Axe, *Ferroelectrics* **17**, 435 (1977), *Phys. Rev.* **B17**, 3639 (1978)
- 11) H. Kiriyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 1205 (1962)
- 12) G. Soda and T. Chiba, *J. Phys. Soc. Japan* **26**, 249 (1969)
- 13) K. Okada, *Phys. Rev.* **164**, 683 (1967)
- 14) T. Matsuo, Y. Kume, H. Suga and S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **37**, 499 (1976)
- 15) Y. Makita and I. Seo, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3058 (1969)
- 16) K. Hamano, K. Ema and Y. Iwane, *J. Phys. Soc. Japan*, **44**, 933 (1978)
- 17) K. Okada, H. Sugie, K. Kanno and K. Tada, *J. Phys. Soc. Japan*, **43**, 557 (1977)
- 18) I. Seo, S. Kittaka and Y. Makita, *Japan. J. appl. Phys.* **7**, 780 (1968)
- 19) J. Feder, *Ferroelectrics* **12**, 71 (1976)
- 20) G. A. Samara, *Advances in High Pressure Research* vol. **3**, (Academic Press 1969)
- 21) G. A. Samara, *Ferroelectrics* **20**, 87 (1978)
- 22) E. Nakamura, T. Mitsui and J. Furuichi, *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 594 (1963)
- 23) S. Fujimoto, N. Yasuda and H. Ukai, *Japan. J. appl. Phys.* **14**, 1821 (1975)
- 24) S. Fujimoto and N. Yasuda, *J. Phys.* **D10**, 97 (1977)
- 25) S. Fujimoto, N. Yasuda and H. Ukai, *Ferroelectrics* **11**, 341 (1976)
- 26) 藤本・安田・鶴飼, *電気学会論文誌* **97-A**, 14 (1977)
- 27) S. Fujimoto and N. Yasuda, *Japan. J. appl. Phys.* **15**, 595 (1976)

- 28) N. Yasuda , H. Shimizu , S. Fujimoto , Y. Inuishi and K. Yoshino , J. appl. Phys. **49** , 383 (1978)
- 29) H. Shimizu , N. Yasuda , S. Fujimoto , K. Yoshino and Y. Inuishi , Ferroelectrics **21** , 527 (1978)
- 30) Y. Ishibashi , S. Ohya and Y. Takagi , J. Phys. Soc. Japan **34** , 888 (1973)
- 31) G. A. Samara, Materials under Pressure , ed. T. Hirone (Maruzen , Tokyo , 1974 ) vol**2** P. 215
- 32) G. A. Samara, Phys. Rev. **B1** , 3777 (1970)
- 33) G. A. Samara, T. Sakudo and K. Yoshimitsu , Phys. Rev. Lett. **29** , 1767 (1975)
- 34) Y. T. Tsui , P. D. Hinderaker and F. J. MCFadden , Rev. Sci. Instrum. **39** , 1423 (1968)
- 35) F. P. Bundy , J. appl. Phys. **32** , 483 (1961)
- 36) T. Mitsui , Landolt-Bornstein New Series (Springer , Berlin , 1969) vol**3** , P. 1
- 37) K. Gesi and K. Ozawa , J. Phys. Soc. Japan. **35** , 943 (1973)
- 38) 川辺 「強誘電体」(共立出版K. K.)昭和46年
- 39) A. Yamashita and K. Asai , J. Phys. Soc. Japan. **18** , 124 (1963)
- 40) 岡・中田 「固体誘電体論」(岩波書店, 1960)
- 41) W. P. Mason , Phys. Rev. **72** , 854 (1947)
- 42) K. S. Cole and R. H. Cole , J. Chem. Phys. **9** , 314 (1941)
- 43) N. Bjerrum , Science **115** , 385 (1952)
- 44) H. Uwe and T. Sakudo , Phys. Rev. **B13** , 271 (1976)
- 45) J. Grindlay , An Introduction to the Phenomenological Theory of Ferroelectricity (Pergamon , Oxford , 1970) ch. 5
- 46) G. R. Allen and J. F. Nagle , J. Phys. **C8** , 2788 (1975)

## 第4章 硝酸ルビジウムの相転移に及ぼす 静水圧力効果

### §4.1 緒言

硝酸ルビジウム ( $\text{RbNO}_3$ ) の物理的性質は X 線回折法<sup>1~5)</sup>、示差熱分析 (DTA) 法<sup>6,7)</sup> 及び電気的測定法<sup>1,8,9)</sup> 等から調べられており、室温と融点の間に 4 つの安定相 (低温側から IV 相; 三方晶系,  $164^\circ\text{C} \rightarrow$  III 相; 立方晶系,  $219^\circ\text{C} \rightarrow$  II 相; 菱面体晶系,  $285^\circ\text{C} \rightarrow$  I 相; 立方晶系) を有することが知られている。特に III-II 相転移が反強誘電的である可能性<sup>10,11)</sup> が指摘され、しかも秩序・無秩序型であることが示唆されて来ている<sup>2,4,5,8)</sup> ので、CFT と同様ここでは  $\text{RbNO}_3$  を取り上げ、その相転移に及ぼす圧力効果を誘電的測定法により調べる<sup>12)</sup>。

一般に結晶は高温相において高い対称性を有するけれども  $\text{RbNO}_3$  結晶は III-II 相転移に対しては上記のように低温相の方が高い対称性を有する。このような  $\text{RbNO}_3$  の III-II 相転移は強誘電体ロッシェル塩の低温側でのキュリー点 ( $-18^\circ\text{C}$ ) での相転移<sup>13)</sup> に類似している。また III-II 相転移は次の実験結果に基づいて常誘電相から反強誘電相への相転移であろうことが指摘されている<sup>10,11)</sup>。すなわち (1) 転移点で誘電率はピークを示す。(2) 転移点付近で誘電率の逆数は温度に対して直線的に変化する。(3) II 相において誘電率は直流電界が増加するにつれて増加する。IV 相については、焦電気及び光学的測定、分域の観測及び X 線回折法<sup>14)</sup> から、その空間群は  $P3_1$  (あるいは  $P3_2$ ) で自発分極が trigonal 軸の方向に存在することが報告されているけれども分極の履歴曲線は観測されていない。従って IV 相が強誘電的であるかどうかは不明である。さらに 4 つの相について誘電的導電率  $\sigma$  が温度に対して測定され、 $\sigma$  の振舞が  $\text{RbNO}_3$  の結晶構造、主に  $\text{NO}_3^-$  イオンの回転に関係づけて説明されている<sup>8)</sup>。

一方、 $\text{RbNO}_3$  についての圧力下での研究はこれまで体積変化法を用いた IV-III 相転移<sup>15)</sup> 及び融解曲線 (III-液相転移)<sup>16)</sup> に関するものに限られている。

以上の様に  $\text{RbNO}_3$  の相転移機構については不明な点が多い。ここでは相転移点での誘電的性質 (特に、反強誘電性の存在の有無に注目しながら) への圧力効果を実験的に明らかにし、現象論及び結晶構造に基づいて相転移機構を検討する。

### §4.2 試料及び実験方法

$\text{RbNO}_3$  単結晶は室温で蒸発法によって成長させられる。その単結晶から trigonal 軸 (c 軸) に垂直に切り出した板を #1500 番  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末で鏡面研磨した後電極として銀ペーストをその表面に塗布する。周波数 1 MHz 及び  $15\text{ V/cm}$  の弱い交流電界により交流ブリッジを用いて静電容量及び誘電損失を測定した。静水圧力装置は主に高温 ( $200^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$ ) で使用するピストン・シリンダー型 (第 8 章で詳述) と簡単な増圧機型のものである。いずれの場合も湿気から試料を護るために流体圧力媒体を脱水した。

### §4.3 実験結果及び検討

### 4. 3. 1 誘電率

II-III相転移について、まずIV相の状態の試料をIII相を通過させてII相の状態へもたすために大気圧下で室温から215~255°Cまで図4-5に示す一点鎖線に従って試料の温度を上昇させる。その後一定温度下で圧力を増加させてII-III相転移を生じさせ誘電測定を行なった。図4-1の実線は一定温度下でのc軸に沿う比誘電率 $\epsilon_r$ の圧力依存性を示す。 $\epsilon_r$ の値は転移圧力 $P_{c\text{II-III}}$ で大きなピークを示す。

$P_{c\text{II-III}}$ 以上の圧力(III相)において比誘電率の逆数は $P_{c\text{II-III}}$ 付近で圧力に伴い直線的に増加し、圧力に関するキュリー・ワイスの式に従う。 $P_{c\text{II-III}}$ 以下の圧力(II相)では $P_{c\text{II-III}}$ 付近で圧力に伴い $1/\epsilon_r$ は直線的に減少する。そして $P_{c\text{II-III}}$ 以下の $d\epsilon_r/dp$ の値の $P_{c\text{II-III}}$ 以上でのそれに対する比の値は約7である。

一方、静水圧力下での1次相転移を有する反強誘電体に対する現象論<sup>17)</sup>に従うと比誘電率は常誘電相において第2章の(2-5)式及び反強誘電相において(2-23)

式によって与えられる。また両式から

$P_{c\text{II-III}}$ の両側での $d\epsilon_r/dp$ 値の

$P_{c\text{II-III}}$ における比の値は $d\epsilon_r/dp|_{P_{c\text{II-III}}}^{\text{Antiferro.}}/d\epsilon_r/dp|_{P_{c\text{II-III}}}^{\text{Para.}}=8$ となる。この理論値は上記の実測値7に近い。もし相転移が2次であるなら、その比の値は2となる。<sup>3, 18)</sup>RbNO<sub>3</sub>のII-III相転移については転移点での体積及びエントロピーの不連続的变化から1次転移であることが示唆されている。図4-1の一点鎖線は両式の係数に $u = -1.89 \times 10^9 \text{ m/F}$ ,  $g = 1.85 \times 10^9 \text{ m/F} \cdot \text{kbar}$ ,  $f = 3.92 \times 10^8 \text{ m/F}$ 及び $h = 6.04 \times 10^7 \text{ m/F}$ を代入することによって計算された $\epsilon_r$ を示し、実測値との一致は良い。従ってII相は反強誘電相、III相は常誘電相であることが支持される。

RbNO<sub>3</sub>のII-III相転移に対してはキュリー一定数が強誘電体KNO<sub>3</sub>の場合と同程度の大きさを示す<sup>10)</sup>こと及び構造解析などからのNO<sub>3</sub>イオンの秩序化<sup>4, 8)</sup>から、KNO<sub>3</sub>と同様な秩序・無秩序型であることが示唆されている。本実験で得られたII-III相転移温度の圧力に伴う増加からも第1章で述べたようにその相転移は秩序・無秩序型であることが支持される。<sup>19)</sup>残念ながらII相での分極の二重履歴曲線は圧力下でも高導電率と低絶縁破壊電界のため観測できなかった。

III-IV相転移点では図4-1の $T=200^\circ\text{C}$ に対する比誘電率 $\epsilon_r$ 対圧力 $P$ 曲線に見られるように小さな誘電異常が存在し、転移圧力 $P_{c\text{III-IV}}$ 以下の圧力でIII相が、 $P_{c\text{III-IV}}$ 以上の圧力

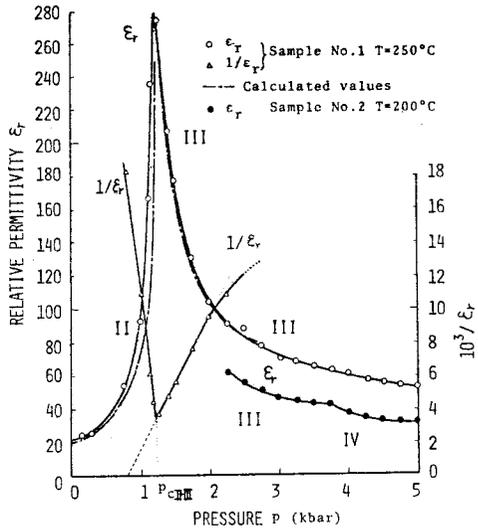


図4-1 一定温度下でのc軸に沿う比誘電率( $\epsilon_r$ )の圧力特性

でIV相が存在する。反強誘電的なII-III相転移点の近傍を除いて、III相及びIV相における $\epsilon_r$ の値は圧力の増加に伴い徐々に減少している。この現象は他のイオン結晶、例えばMgO、LiF及びNaCl等<sup>20)</sup>でも観測されている。

種々の静水圧力下でのIV-III相転移温度 $T_c$  IV-III付近での $\epsilon_r$ の温度依存性を図4-2に示す。図から次の事実が見い出される。(1) $\epsilon_r$ は $T_c$  IV-IIIで温度の増加に伴い階段状に増大し、 $T_c$  IV-IIIでの $\epsilon_r$ の不連続的变化量は圧力が增大する程減少する。(2)圧力の増加に伴い $\epsilon_r$ 対温度曲線は高温側に移行する。(3)相転移の鋭さは圧力の増加に伴い徐々に緩慢になる。

圧力の増加に伴う $T_c$  IV-IIIでの $\epsilon_r$ の不連続的变化量の減少はRbNO<sub>3</sub>の結晶構造から次のように考えると説明される。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンはIV相において2種類の安定な位置(1つは対称性C<sub>s</sub>を、他は対称性C<sub>3v</sub>をもつ)を有する。そしてIV-III相転移を生じIII相へ移るとNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンの安定な位置はすべて同じ対称性C<sub>3</sub>を有するようになり、配向の無秩序性を生じ、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンは回転しやすくなる。<sup>8)</sup>

RbNO<sub>3</sub>結晶に圧力を印加するとその格子定数が圧縮され、III相でのNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンの回転が妨げられる。従って、圧力増加に伴いNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンの束縛回転がますます束縛され、転移点での $\epsilon_r$ の不連続的变化量は徐々に減少すると考えられる。

#### 4. 3. 2 誘電的導電率

誘電的導電率 $\sigma$ は角周波数 $\omega$ での誘電率 $\epsilon$ 及び誘電損失 $\tan \delta$ から $\sigma = \omega \epsilon \tan \delta$ の関係を用いて計算される。c軸に沿う対数的誘電的導電率( $\log_{10} \sigma$ )の一定温度下での圧力依存性を図4-3に示す。各相において $\log_{10} \sigma$ は圧力に伴い直線的に減少する。そして $\log_{10} \sigma$ はII-III相転移圧力 $P_c$  II-IIIで圧力の増加に伴い階段状に増加(図4-3の $T = 236.5^\circ\text{C}$ の曲線を参照)し、一方III-IV相転移圧力 $P_c$  III-IVにおいて $\log_{10} \sigma$ は不連続的に減少(図4-3の $T = 210^\circ\text{C}$ の曲線を参照)してい

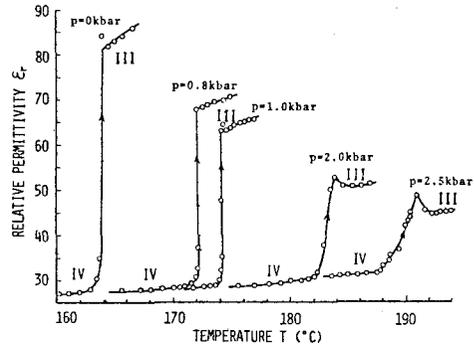


図4-2 IV-III相転移温度付近での種々の圧力下での $\epsilon_r$ の温度特性

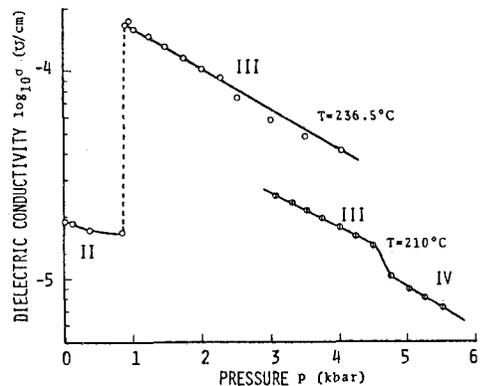


図4-3 一定温度下でのc軸に沿う対数誘電的導電率( $\log_{10} \sigma$ )の圧力特性

る。このようなⅡ—Ⅲ及びⅢ—Ⅳ相転移点での圧力に対する  $\log_{10} \sigma$  の振舞は定性的には常圧<sup>8)</sup>の下で測定された温度に対する  $\log_{10} \sigma$  のⅡ—Ⅲ及びⅢ—Ⅳ相転移点での振舞<sup>8)</sup>に一致している。

一方、一定圧力下での絶対温度の逆数 ( $1/T$ ) に対する  $\log_{10} \sigma$  は図4-4に示される通りであり、 $P = 1 \text{ kbar}$  での  $\log_{10} \sigma$  はⅢ相において  $1/T$  に対して直線的に減少しⅢ—Ⅳ相転移温度において階段状に減少している。

Ⅲ相で観測される(圧力及び温度に対する)  $\log_{10} \sigma$  の大きな増加は前述 (§ 4.3.1) の  $\text{NO}_3^-$  イオンの配向的無秩序性<sup>8)</sup>に基づいていると考えられる。このような考察は図4-4に見られる転移温度  $T_c$  Ⅲ—Ⅳでの  $\log_{10} \sigma$  の不連続的变化量が圧力増加に伴い小さくなるという実験事実からも確かめられる。これらの現象は圧力下での  $T_c$  Ⅲ—Ⅳにおける  $\epsilon_r$  の変化と同様である。

図4-4から一定圧力下での絶対温度に対する  $\sigma$  は一般的な関係  $\sigma = A \exp(-E/kT)$  (ここで  $A$  は定数、 $E$  は活性化エネルギー及び  $k$  は Boltzmann 定数である) によって記述されることが判る。Ⅲ相での  $\log_{10} \sigma$  対  $1/T$  の直線の傾きは  $\text{NO}_3^-$  イオンの束縛回転に関連した活性化エネルギーを与え、その値は  $E = 0.73 \text{ eV}$  である(図4-4参照)。

一方、図4-3に見られるようにⅢ相での  $\log_{10} \sigma$  と  $P$  との直線関係は  $\text{NO}_3^-$  イオンの束縛回転に関連した活性化エネルギーが  $\sigma = A \exp(-[E_0 + \beta p]/kT)$  (ここで  $E_0$  は  $p = 0 \text{ kbar}$  での活性化エネルギー及び  $\beta = dE/dp$  である) の関係に従って、圧力に比例して増加することを示唆している<sup>21)</sup>。この事実もまた  $\text{NO}_3^-$  イオンの回転に対する圧力効果を示している。図4-3からⅢ相での活性化エネルギーの圧力依存性を  $\beta = 1.6 \times 10^{-2} \text{ eV/kbar}$  と評価する。

### 4.3.3 圧力—温度相図

Ⅲ—Ⅳ相転移については体積変化法<sup>15)</sup>によって  $6 \text{ kbar}$  の圧力まで相転移温度の圧力依存性が調べられ、その後DTA法<sup>22)</sup>により  $40 \text{ kbar}$  の圧力まで拡張された。Ⅱ—Ⅲ相転移についてはⅢ相—液相曲線、結晶学的データ及び熱力学的関係を用いて、三重点(Ⅱ—Ⅲ—液相)が  $(315^\circ\text{C} \cdot 1.9 \text{ kbar})$  に存在すること及びⅡ—Ⅲ相転移温度  $T_c$  Ⅱ—Ⅲの圧力依存性が  $dT_c \text{ Ⅱ—Ⅲ}/dp = 5.0^\circ\text{C/kbar}$  であることが予測されている<sup>16)</sup>。ここでは圧力下の誘電的測定

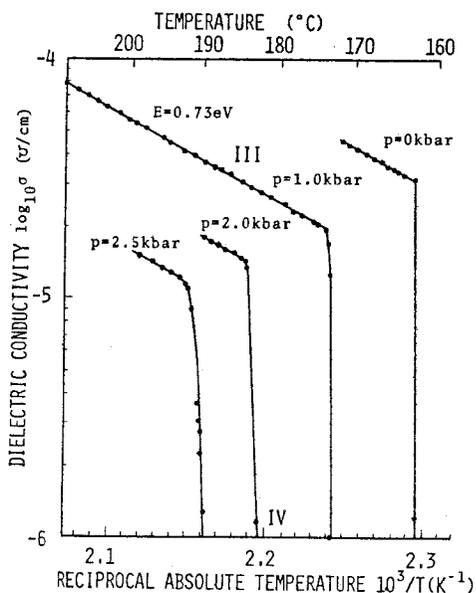


図4-4 Ⅲ—Ⅳ相転移温度付近での種々の圧力下の  $\log_{10} \sigma$  の絶対温度の逆数特性

法からⅢ—Ⅳ及びⅡ—Ⅲ相転移点の圧力依存性を明らかにした。まずⅢ—Ⅳ相転移点は図4—2に見られるように誘電異常から決定され図4—5の黒丸印のように示され、Bridgman氏<sup>15)</sup>によって得られた結果とはほぼ一致する。低圧領域では $dT_{cⅢ-Ⅳ}/dp = 10^\circ\text{C}/\text{kbar}$ の傾きをもつ直線であるが高圧領域では幾分屈曲を示す。またⅡ—Ⅲ相転移点は種々の温度下での $\epsilon_r$ 対 $P$ 曲線での $\epsilon_r$ のピークから決定され(図4—1参照), 図4—5の白丸印のように示される。これより $dT_{cⅡ-Ⅲ}/dp \approx 30^\circ\text{C}/\text{kbar}$ と評価され、Owens氏<sup>16)</sup>によって予測された値(約 $50^\circ\text{C}/\text{kbar}$ )はかなり大きいことが判る。

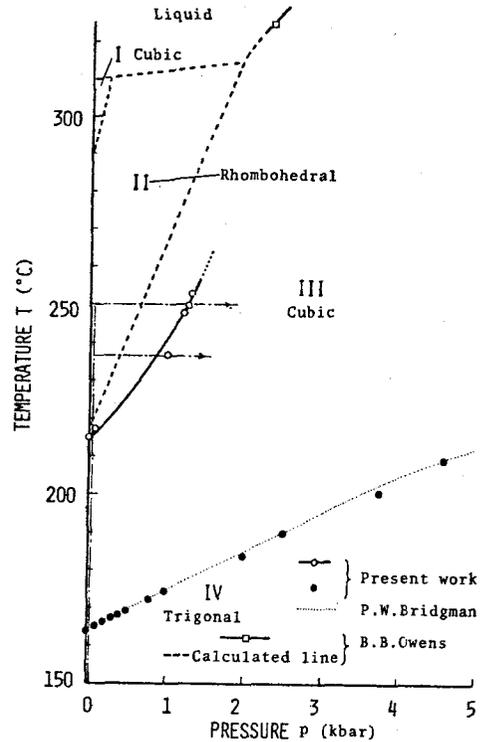


図4—5 RbNO<sub>3</sub>の圧力—温度相図

#### §4.4 結 言

本章で行なった静水圧力下の硝酸ルビジウムの誘電的性質についての実験から得られた結論は次のようにまとめられる。

- (1) RbNO<sub>3</sub>の $c$ 軸に沿う比誘電率 $\epsilon_r$ はⅡ—Ⅲ相転移圧力でピークを示し、Ⅲ—Ⅳ相転移圧力で誘電異常を示す。Ⅱ—Ⅲ相転移での $\epsilon_r$ の振舞は静水圧力下の1次の反強誘電的相転移に関する現象論を適用すると説明される。
- (2) 誘電的導電率 $\sigma$ はⅡ—Ⅲ相転移圧力で階段状に増大しⅢ—Ⅳ相転移圧力で不連続的に減少する。各相での $\log_{10} \sigma$ は圧力に対して線形に減少し、 $\sigma$ は $\sigma = A \exp(-[E_0 + \beta p]/kT)$ の関係によって記述される。
- (3) Ⅳ—Ⅲ相転移温度における誘電率 $\epsilon$ 及び誘電的導電率 $\sigma$ の不連続的変化量は圧力の増加に伴い徐々に減少する。そして $\epsilon_r$ 及び $\sigma$ のこのような振舞はⅢ相での圧力印加によるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンの束縛回転に関係づけて定性的に理解されることを明らかにした。
- (4) 誘電的測定法によりⅡ—Ⅲ相境界を実験的に初めて決定した。

参 考 文 献

- 1) C. Finbak, O. Hassel and L. C. Stromme, *Z. Physik. Chem.* **B37**, 468 (1937)
- 2) R. N. Brown and A. C. McLaren, *Acta Cryst.* **15**, 974 (1962)
- 3) P. P. Salhotra, E. C. Subbarao and P. Venkateswarlu, *Phys. stat. sol.* **29**, 859 (1968)
- 4) K. O. Stromme, *Acta Chem. Scandinavia* **25**, 211 (1971)
- 5) S. Yamamoto, Y. Suematsu and Y. Shinnaka, *J. Phys. Soc. Japan*, **43**, 1962 (1977)
- 6) S. Gordon and C. Campbell, *Anal. Chem.* **27**, 1102 (1955)
- 7) K. J. Rao and C. N. R. Rao, *J. Mater. Sci.* **1**, 238 (1966)
- 8) P. P. Salhotra, E. C. Subbarao and P. Venkateswarlu, *Phys. stat. sol.* **31**, 233 (1969)
- 9) J. H. Fermor and A. Kjekshus, *Acta Chem. Scandinavia*, **26**, 2645 (1972)
- 10) A. Ya. Dantsiger and E. G. Fesenko, *Soviet Phys. - Crystal.* **8**, 717 (1964)
- 11) A. Ya. Dantsiger, *Soviet Phys. - Solid State* **7**, 1845 (1966)
- 12) S. Fujimoto, N. Yasuda, H. Shimizu, S. Tsuboi, K. Kawabe and Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan*, **42**, 911 (1977)
- 13) G. A. Samara, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 121 (1965)
- 14) P. C. Bury and A. C. McLaren, *Phys. stat. solidi* **31**, 799 (1969)
- 15) P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **51**, 582 (1916)
- 16) B. B. Owens, *J. Chem. Phys.* **42**, 2259 (1965)
- 17) S. Fujimoto and N. Yasuda, *Japan. J. appl. Phys.* **15**, 595 (1976)
- 18) D. M. News and L. A. K. Stavely, *Chem. Rev.* **66**, 267 (1966)
- 19) G. A. Samara, *J. Phys. Soc. Japan.* **28**, 399 (1970)
- 20) S. Mayburg, *Phys. Rev.* **79**, 375 (1950)
- 21) S. Fujimoto, N. Yasuda and M. Koizumi, *Japan. J. appl. Phys.* **13**, 2057 (1974)
- 22) E. Rapoport, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1349 (1966)

## 第5章 二水素燐酸カリ系水素結合反強誘電体の相転移に及ぼす静水圧力効果

### § 5. 1 緒 言

ここでは  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  型の水素結合を含む反強誘電体の候補として二水素燐酸タリウム ( $\text{TlH}_2\text{PO}_4$ ; T1DP と略記) 及びスケアリック酸 ( $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ ) を取り上げる。

KDP型の水素結合反強誘電体はこれまで見い出されて来ない。KDP型の反強誘電体であると言われている  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP と略記) は分極の二重履歴曲線 (反強誘電相から強誘電的誘導相への電界による強制転移) が確認されておらず<sup>1)</sup> 反極性 (Antipolar) 結晶である。一方既知の反強誘電体の殆どの場合反強誘電的相転移温度  $T_n$  の圧力依存性の符号は正 ( $dT_n/dp > 0$ )<sup>1, 2)</sup> であって、 $dT_n/dp < 0$  であるのは ADP と  $\text{PbMg}_2\text{WO}_6$ <sup>2)</sup> 等一部のものに限られて来た。従って転移温度  $T_n$  の圧力依存性の符号から反強誘電体の相転移機構を分類することには問題があるとされて来た<sup>4)</sup>。しかし筆者らは  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  (重水置換した  $\text{TlD}_2\text{PO}_4$  (DT1DP と略記) を含む) について  $T_n$  以下での分極の二重履歴曲線の観測 (DT1DP) 及び誘電率の振舞から、これらが反強誘電体であることを見い出した<sup>5)</sup>。またその相転移に及ぼす圧力効果の実験から、 $dT_n/dp < 0$  及び  $T_n$  と  $dT_n/dp$  についての大きな同位元素効果等を見出し、T1DP 及び DT1DP が KDP 型水素結合強誘電体の場合と同様な振舞をすることを確認した。また反強誘電体と言われている  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  (分極の二重履歴曲線は確認されていない) についても同様な結果を得た。更に第7章で述べる KDP型水素結合強誘電体  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  についても圧力印加により反強誘電相が誘起されることを見出し、この反強誘電的相転移についても  $dT_n/dp < 0$  を確認した<sup>6)</sup>。以上の事から KDP型水素結合反強誘電体に対しても KDP型水素結合強誘電体の場合と同様その圧力効果から相転移機構を分類できることを実験的に確めた。以下でこれらの圧力効果を明らかにする。

T1DP は KDP 型の二水素燐酸系列のうちでは最も重い化合物と見なされている。KDP 型の他の強誘電体結晶についてはこれまで数多くの研究がなされて来ている<sup>2, 7, 8)</sup>、けれども T1DP 及びその重水置換された DT1DP については 2~3 の X線回折法<sup>9, 10, 11)</sup>、光学的測定法<sup>12, 13)</sup> 及び熱的測定法<sup>14)</sup> による研究が行なわれているにすぎない。T1DP についてのラマン・スペクトルは特に水素結合の特徴に関して KDP のそれと非常に良く類似している<sup>12, 13)</sup> ので、常圧・ $-43^\circ\text{C}$  において見い出された相転移<sup>13, 14)</sup> が強誘電的であるか否かは非常に興味もたれて来た。また比熱の測定による研究<sup>14)</sup> から常圧での T1DP の相転移は臨界点に近いことが指摘されている。従って第1章で述べたように常圧での相転移が臨界点 (あるいはキュリー臨界点; 1次相転移が2次相転移に変わる点) に近いことは、例えば KDP<sup>15)</sup> や  $\text{SbSI}$ <sup>16)</sup> で観測されているように圧力が臨界点を実現させる可能性を与えている。このように圧力下の T1DP の物理的性質を調べることは極めて重要であると考えられる。

一方  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  は常圧・ $100^\circ\text{C}$ において2次の antiferrodistortive な相転移を生じる。<sup>17, 18)</sup>  
 光学的複屈折<sup>17)</sup>及び中性子散乱<sup>19)</sup>の測定から転移点以下の秩序パラメータの臨界指数は  $\beta = 0.17$  及び  $0.14$  と求められ、このような小さな  $\beta$  の値は2次元相転移の特徴を示している(3次元相転移では  $\beta = 0.5$  である)<sup>18)</sup>ことが指摘されている。<sup>18)</sup>秩序パラメータは水素結合上の陽子の振舞と深く関係していることが報告されており、<sup>17~19)</sup>相転移温度は重水置換された  $\text{D}_2\text{C}_4\text{O}_4$  では約  $245^\circ\text{C}$  まで増大している。<sup>17)</sup>相転移に伴う水素結合上の陽子の変位の考察から、 $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  は相転移温度以下で強誘電的な層(a-c面)がb軸に沿って反強誘電的に積み上げられた層状構造をなす反強誘電体であることが期待されている。このようにa-c面内での水素結合は相転移に重要な役割を果たしている。低次元性との問題とも関連して  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  の相転移機構は興味をもたれており、<sup>18)</sup>光学的測定法、<sup>21~24)</sup>誘電的測定法、<sup>18, 25, 26)</sup>NMR法、<sup>26~29)</sup>等多くの研究がなされて来ている。しかしながら分極の二重履歴曲線も観測されて来ておらず、不明な点も数多く存在している。層間は弱いVan der Waals力により結合されており圧力により層間の距離を縮めることも可能で、圧力下での物理的性質の研究は極めて有益であると考えられる。

## § 5. 2 $\text{TlH}_2\text{PO}_4$ の誘電的性質

TlDPの室温相は単斜晶系で空間群  $P2_1/a$ <sup>11)</sup>あるいは  $C2/m$ <sup>9, 10)</sup>及びDTlDPの室温相は斜方晶系で空間群  $Pnam$ <sup>9, 10)</sup>であることがX線回折法により明らかにされている。しかし詳しい結晶構造については報告されていない。TlDPの相転移の回数についてはラマン・スペクトルの測定による相対強度の温度変化からは2次、<sup>12)</sup>また比熱の測定による転移温度でのエントロピーの小さな不連続的变化からは1次で三重臨界点に近い<sup>14)</sup>と報告されている。

ここでは静水圧力下のTlDP及びDTlDPについての誘電率の温度特性、転移温度の圧力依存性、及び  $T_n$  以下のDTlDPのb軸に沿う分極の二重履歴曲線の観測から低温相が反強誘電相であること等を示す。またTlDPの微視的相転移機構をKDP型水素結合強誘電体の場合と同様な陽子のトンネル・モデルで、更に相転移に伴う誘電率の変化を水素結合上の陽子の振舞に基づいてそれぞれ説明することを試みる。

### 5. 2. 1 試料及び実験方法

TlDP及びDTlDPはそれぞれ  $\text{Tl}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{TlH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  及び  $\text{Tl}_2\text{CO}_3 + 2\text{D}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{DTlD}_2\text{PO}_4 + \text{D}_2\text{O} + \text{CO}_2$  の反応により合成し、<sup>14)</sup>それらの飽和水溶液から  $30^\circ\text{C}$  の温度で蒸発法により単結晶を育成した。この場合、重水置換した結晶の育成についてはすべて  $\text{N}_2$  雰囲気中で行なった。 $\text{D}_3\text{PO}_4$  としてはE. Merck社からの重水置換率99%のものを使用し、得られた単結晶は重水中で数回再結晶化させた。DTlDPの転移温度はDTA法及び誘電測定法から  $80^\circ\text{C}$  と決定され、既に発表されている  $77^\circ\text{C}$  より少し高い値であった。<sup>13)</sup>高感度Ag-Ge熱電対を使用したDTA法により転移温度付近での熱異常はDTlDPの方がTlDPより大きいことを見出した。単結晶から各軸方向の試料板をへきかい面及び偏光顕微鏡等を利用して、切り出し、1500番  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末で鏡面研磨し、その両面に電極としてAg

ペーストを塗布あるいはAuを蒸着した。試料への静水圧力印加はTIDPの場合には $T_n$ が $-44.5^\circ\text{C}$ であるので10kbar用Be-Cu低温高圧力容器(圧力媒体としてはイソノルマルペンタンの1:1混合液を用いる)を使用し, DTIDPの場合には転移温度 $T_n^d$ (サフィクスdは重水置換を示す)が $80^\circ\text{C}$ であるので2kbar用高温高圧力容器(圧力媒体としてはシリコン・オイルKF96L-2csを用いる)を使用した。更にマンガニン・ゲージで較正されたブルドン管式圧力計を用い $\pm 1.5\%$ の精度で試料の圧力を測定した。また試料の温度を約 $0.2\sim 0.5^\circ\text{C}$ /分の割合で可変した。

## 5. 2. 2 実験結果及び検討

TIDPの種々の圧力 $p$ 下での周波数 $f = 1\text{kHz}$ における比誘電率 $\epsilon_r$ の温度特性を図5-1に示す。 $\epsilon_r$ の最も大きな $b$ 軸に沿う $\epsilon_{rb}$ は常圧の下で温度 $T$ の減少に伴い, 高温相では殆ど一定( $T_n$ に近づくほど僅かに増大),  $T_n$ で小さな不連続的な減少を示し, 低温相では $T_n$ 付近で急激に減少し, その後徐々に飽和する傾向を示す。このようなTIDPの相転移に伴う $\epsilon_{rb}-T$ 特性はKDP型の強誘電体結晶の分極軸方向での $\epsilon_r-T$ 特性とは著しく異っており, むしろ反極性ADP<sup>30)</sup>やKDP<sup>31)</sup>及びDKDP<sup>32)</sup>の $a$ 軸方向誘電率(分極軸と垂直な横方向誘電率で水素

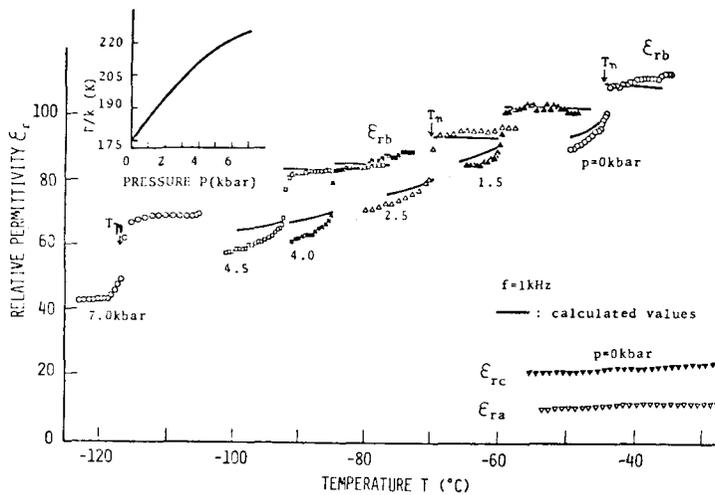


図5-1  $\text{TiH}_2\text{PO}_4$ の種々の圧力下での比誘電率の温度特性; 挿入図は $T/k-p$ 特性を示す。

結合の配列はこの方向に反強誘電的である<sup>33)</sup>)の温度特性と類似している。また $\epsilon_r$ の絶対値も同じ大きさの程度である。一方,  $c$ ,  $a$ 軸方向に沿う $\epsilon_r$ は図5-1に示されるように $\epsilon_{rb}$ に比較して非常に小さく, 殆ど $T$ に対して変化していない。 $\epsilon_{rb}-T$ 特性への圧力効果は著しく, その特徴は次のようである。(1)誘電異常を示す $T_n$ は圧力の増加に伴い図5-2のように直線的に,  $dT_n/dp \approx -10^\circ\text{C}/\text{kbar}$ の割合で減少する。(2) $\epsilon_{rb}$ の絶対値は圧力とともに大きく

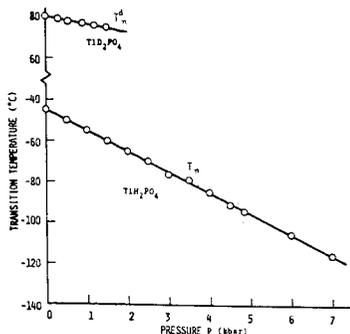


図5-2 T1H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 及び T1D<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> の相転移温度の圧力依存性

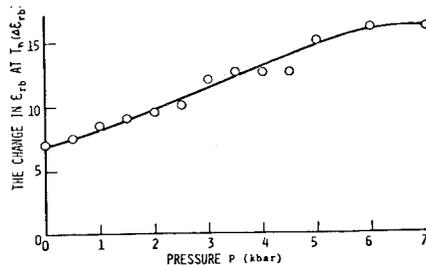


図5-3 T1H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> の転移温度での  $\epsilon_{rb}$  の不連続的变化 ( $\Delta\epsilon_{rb}$ ) の圧力依存性

減少し、その減少割合は  $T_n$  において約  $-5.3\%/kbar$  である。(3)  $T_n$  での  $\epsilon_{rb}$  の不連続的变化 ( $\Delta\epsilon_{rb}$ ) は圧力に伴い図5-3に示されるように増大し、徐々に飽和する傾向を示す。

DT1DPのb軸に沿う比誘電率  $\epsilon_{rb}^d$  及び誘電損失  $\tan\delta^d$  の温度依存性を周波数  $f$  をパラメータにして図5-4に示す。DT1DPの  $\epsilon_{rb}^d$  は  $T_n^d$  で階段状の誘電異常を示す。 $T_n^d$  はT1DP

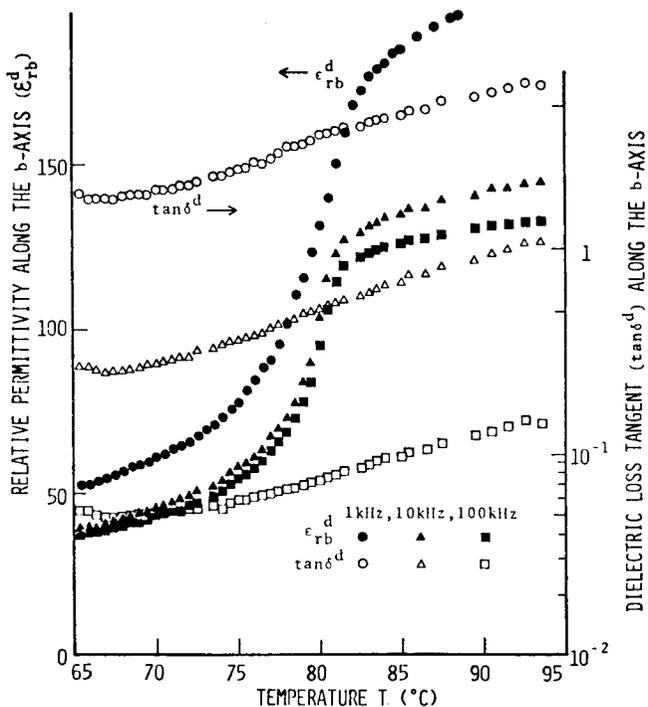


図5-4 T1D<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> の種々の周波数 ( $f$ ) のもとでのb軸に沿う比誘電率 ( $\epsilon_{rb}^d$ ) 及び誘電損失 ( $\tan\delta^d$ ) の温度依存性

に比べて大きく上昇し  $T_n^d = 80^\circ\text{C}$  にも達する。  $f = 1\text{ kHz}$  の場合、  $\tan \delta^d$  は非常に大きく、高温相で温度上昇に伴う  $\epsilon_{rb}^d$  の大きな増大が認められる。しかし  $f$  を  $10\text{ kHz}$ 、  $100\text{ kHz}$  と増加させるに伴い  $\tan \delta^d$  は小さくなり、  $\epsilon_{rb}^d$  の値も小さくなる。特に高温相では  $\epsilon_{rb}^d$  についてその効果が大きく、  $\epsilon_{rb}^d$  は殆ど変化しなくなる。このような低周波数領域での  $\epsilon_{rb}^d$  及び  $\tan \delta^d$  の振舞は誘電分散が生じていることを示しており、反強誘電体 CFT 等でも見られるような空間電荷効果<sup>34)</sup> に基づくものと考えられる。この理由のため、ここでは  $f = 100\text{ kHz}$  での  $\epsilon_{rb}^d - T$  特性を取り扱う。種々の圧力下における  $f = 100\text{ kHz}$  での  $\epsilon_{rb}^d - T$  特性を図5-5に示す。  $\epsilon_{rb}^d - T$  特性への圧力効果の大部分は圧力による  $T_n^d$  の移行に基づいている。  $T_n^d$  は図5-2に見られるように圧力の増大に伴い直線的に  $dT_n^d/dp \approx -3.5^\circ\text{C/kbar}$  の割合で減少する。この値は T1DP の場合に比べてかなり小さい。

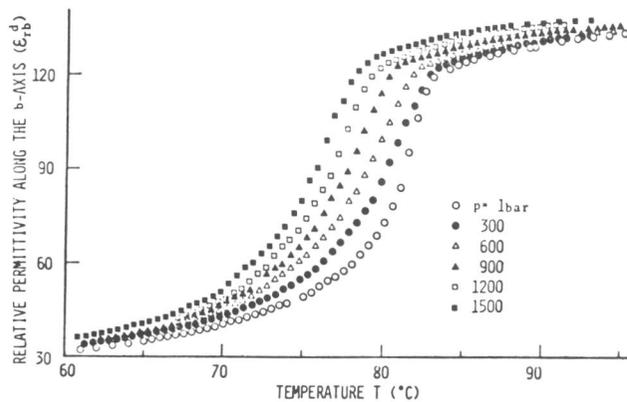


図5-5 T1D<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> の種々の圧力下における  $f = 100\text{ kHz}$  での  $\epsilon_{rb}^d$  の温度特性

図5-6はDT1DPのb軸方向に沿う常圧・  $T_n^d > T = -51^\circ\text{C}$  での種々の電界の下での分極  $P$  - 電界  $E$  関係を示す。  $25\text{ kV/cm}$  までの電界の下では図5-6(a)のように直線関係を示す。更にそれ以上の電界を加えると  $P - E$  関係に非線形性が表われる。  $E = 30\text{ kV/cm}$  の電界のとき図5-6(b)に示すような、反強誘電体を特徴づける明白な分極の二重履歴曲線が見られる。これ以上の電界では絶縁破壊を起こし、分極を飽和させることは困難であった。この場合試料の誘電

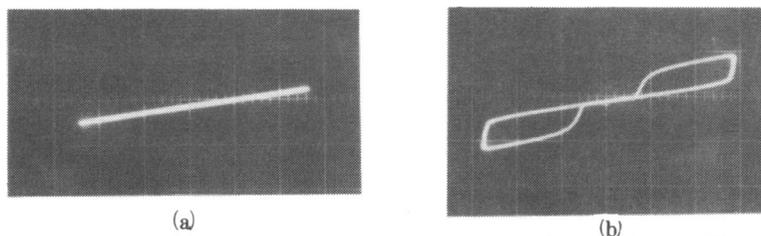


図5-6 T1D<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> のb軸に沿う常圧・  $T = -51^\circ\text{C}$  での種々の電界の下での  $P - E$  関係；横軸  $E$  :  $10.42\text{ kV/cm/div}$ ，縦軸  $P$  :  $3.8\text{ }\mu\text{C/cm}^2/\text{div}$

損失が大きい(図5-4参照)ため60 Hzの電界をSawyer-Tower回路を通して0.1秒間試料に印加した。反強誘電相から強誘電的な誘導相へ強制転移させる臨界電界の値は温度が減少するにつれて約 $0.34 \text{ kV/cm} \cdot ^\circ\text{C}$ の割合で増大した。この場合の臨界電界はP-E関係に非線形が生じ始める電界の値<sup>35)</sup>として定義した。一方T1DPのb軸方向試料に対して $0.1 \text{ Hz} \cdot 8 \text{ kV/cm}$ (あるいは $60 \text{ Hz} \cdot 30 \text{ kV/cm}$ )の電界を印加したけれどもP-E関係は直線的であり、それ以上の電界に対しては絶縁破壊を生じた。

以上のT1DP及びDT1DPの誘電測定の実測結果からT1DP(DT1DPを含む)の常圧・T=-45°Cでの相転移は反強誘電的相転移であることを強く提案する。(KDP型強・反強誘電体ではH塩と重水置換されたD塩とはほとんどの場合対応する相は同相であることが報告されている<sup>1)</sup>)。

T1DPとDT1DPの転移温度についての実測結果は表5-1に他の典型的なKDP型水素結合結晶(KDP<sup>36)</sup>及びADP<sup>37)</sup>)と比較して示した。KDP<sup>36)</sup>及びADP<sup>37)</sup>と同様T1DPにおいても $dT_n/dp < 0$ であり、 $T_n$ 及び $dT_n/dp$ に大きな同位元素効果が観測される。この事実はT1DPにおける相転移機構が微視的には水素結合上の陽子のトンネル・モデル(第1章参照)で説明されうる強い証拠<sup>36~38)</sup>を与えている。

表5-1 T1H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の転移温度(T<sub>t</sub>)及びdT<sub>t</sub>/dpの同位元素効果(KDP及びADPと比較して示される。)

	$T_t^d/T_t$	$dT_t/dp$ (°C/kbar)	$dT_t^d/dp$ (°C/kbar)
T1H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.55	-10.0	-3.5
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.81	-4.5 <sup>a</sup>	-2.4 <sup>b</sup>
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.56	-3.4 <sup>b</sup>	-1.4 <sup>b</sup>

Reference: a; Umebayashi et al(1967), b; Skalyo et al(1969).

以下では静水圧力下でのT1DPの $\epsilon_{rb}$ -T特性をトンネル・モデルを用いて相転移に伴う水素結合上の陽子の運動から説明することを試みる。

T1DPの相転移に伴う $\epsilon_{rb}$ -T特性は前述したように反極性ADP<sup>30)</sup>やKDP<sup>31)</sup>及びDKDP<sup>32)</sup>の横方向誘電率(自発分極軸に垂直なab面上での水素結合に沿った方向(a軸), この面では水素結合上の陽子の秩序化は反強誘電的であると類似している。T1DPは $2.48 \text{ \AA}$ の強い水素結合を含み<sup>12)</sup>水素結合上の陽子は相転移に重要な役割を果す。更に $\epsilon_{rb}$ の相転移に伴う誘電異常が他の軸方向に比べ非常に大きくDT1DPのb軸方向に沿って分極の二重履歴曲線が観測される。これらの事実から水素結合はb軸に沿って存在し、水素結合上の陽子の秩序化は反強誘電的であると示唆される。Havlin氏らはKDP型結晶でのこのような $\epsilon_r$ -T特性を相転移

に伴う水素結合上の陽子の反強誘電的な秩序化から説明している。<sup>33)</sup>彼らに従うと、水素結合間の双極子相互作用をJ、トンネル積分を $\Gamma$ 、陽子の秩序パラメータを $\langle S^z \rangle$ 、水素結合上の陽子の off center 位置に関連した有効双極子モーメントを $\mu$ 、水素結合の数をN及び Boltzmann 定数をkとして、陽子の運動に基づく誘電率 $\epsilon$ は平均場近似で次式により与えられる。<sup>33)</sup>  
(附録B参照)

$$\epsilon = 4N\mu^2 A / (1 + AJ) \quad (5-1)$$

ここで  $A = [2W \cdot \tanh(W/2kT) + (\text{sech}^2(W/2kT)) \cdot (J \langle S^z \rangle)^2 / kT - 2(J \langle S^z \rangle)^2 \tanh(W/2kT) / W] / 4W^2$

及び  $W = \{\Gamma^2 + (J \langle S^z \rangle)^2\}^{1/2}$  である。

$T > T_n$  での高温相では  $\langle S^z \rangle = 0$  であるので、 $\epsilon$  は

$$\epsilon = 4N\mu^2 \tanh(\Gamma/2kT) / \{2\Gamma + J \tanh(\Gamma/2kT)\} \quad (5-2)$$

となる。まず、このモデルの重要なパラメータである $\Gamma$ 及び $J$ を決める。KDP型結晶では良く知られているように重水置換によって、転移温度は大きく上昇し、トンネル積分 $\Gamma$ は小さくなり $\Gamma/kT_n^d \ll 1$ <sup>39)</sup>の関係が成立する。この関係はT1DPに対しても適用される。従って転移温度についての第1章の(1-1)式から、DT1DPの実測値 $T_n^d = 353\text{K}$ を用いて $J^d/k = 1412\text{K}$ と求められる。また重水置換による水素結合間の相互作用を示すパラメータ $J^d$ はKDP型結晶では $J^d/J = 1.3$ <sup>40)</sup>と算定されている。この値を用いると $J/k = 1086\text{K}$ と得られる。従ってT1DPの $\Gamma$ は(1-1)式に $T_n = 228.5\text{K}$ を代入して $\Gamma/k = 175\text{K}$ と評価される。またT1DPの密度は $\rho = 4.7$ <sup>9,10)</sup>と実測されているので水素結合の数は $N = 1.89 \times 10^{28}/\text{m}^3$ である。一方、有効双極子モーメントは(5-2)式からの $T_n$ での $\epsilon_r = 2N\mu^2/J$ の関係から実測値 $\epsilon_{rb} = 109$ を用いて $\mu = 4.15\text{D}$ と評価される(DはDebye単位:  $3.33 \times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$ )。上記のパラメータを代入して(5-2)式から計算された $p = 0$  kbarでの $\epsilon_{rb}$ の値は図5-1の実線のように示される。T1DPに関する $\Gamma/k = 175\text{K}$ 及び $\mu = 4.15\text{D}$ の値はKDPに関する $\Gamma/k = 185\text{K}$ 及び $\mu = 3.9\text{D}$ 、及び $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ に関する $\Gamma/k = 40\text{K}$ 及び $\mu = 4.05\text{D}$ <sup>33)</sup>の値に近い。

一方、 $T_n$ 以下の低温相(秩序相)では平均場近似は良くないけれども $\langle S^z \rangle$ の値として理論値の代りに実験値を用いると近似の妥当性が改善されることが知られている。<sup>33)</sup>T1DPに関する秩序パラメータ $q$ は相転移に伴う比熱異常<sup>14)</sup>から現象論を用いて(第2章参照)、即ち Gibbs 関数から次式で与えられる。<sup>14)</sup>

$$q^2 = (-b/2c) \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{4ca}{b^2} (T_{no} - T)} \right] \quad (5-3)$$

ここで係数 $a$ 、 $b$ 、 $c$ はGibbs関数の $q$ による展開係数で、それぞれ $q^2$ 、 $q^4$ 、 $q^6$ の項の係数であり、 $T_{no}$ は特性温度で $T_n = 3b^2/16ca + T_{no}$ 及び $b^2/ca = 12.56\text{K}$ <sup>14)</sup>である。従って $\langle S^z \rangle$ の代りに(5-3)式で与えられる $T = 0\text{K}$ で規格化された $q$ を使用すると、(5-

1)式から図5-1の  $p = 0$  kbar での実線で示される計算値が得られる。

次にこのモデルの重要なパラメータであるトンネル積分  $\Gamma$  及び水素結合上の陽子の2極小ポテンシャルの極小間の距離  $\delta$  (第1章参照)の圧力依存性の評価を試みる。まずDTDPの水素結合間の双極子相互作用パラメータ  $J^d$  の圧力依存性は(1-1)式に  $\Gamma^d/kTn^d \ll 1$  の関係及び実測値  $dTn^d/dp = -3.5^\circ\text{C}/\text{kbar}$  を代入して  $d \ln J^d/dp \approx -0.01/\text{kbar}$  と求められる。TDPの  $J$  の圧力依存性は他のKDP型結晶に対してよく使用される方法<sup>39)</sup>を用いて評価される。即ち  $J$  の値は重水置換におそらく依存するけれども  $d \ln J/dp$  は重水置換に強くは依存しないであろうと考えられており、 $d \ln J/dp \approx d \ln J^d/dp = -0.01/\text{kbar}$  と評価される。従って、この  $d \ln J/dp$  の値と実測値  $Tn(p)$  を(1-1)式に代入して、トンネル積分  $\Gamma$  の圧力依存性が図5-1の挿入図のように評価される。 $\Gamma$  は圧力増加に伴い増大しており、第1章での議論の結果と一致している。また陽子の2極小ポテンシャルの極小間の距離  $\delta$  の圧力依存性は以下のように算定される。ラマンや赤外スペクトルの測定<sup>12, 13)</sup>からTDPの結晶は約  $2.48 \text{ \AA}$  の短い距離をもつ強い水素結合を含むことが示唆されている。一方、水素結合 ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ) は結晶中で最も柔らかい部分であるので、圧力により  $\text{O}\cdots\text{O}$  間の距離  $R$  は  $d \ln R/dp \approx d \ln a/dp$  (ここで  $a$  は格子定数)の割合で減少することが期待される。TDPについての一軸性圧縮率は測定されていない、けれどもKDP, ADP等のKDP型結晶では  $d \ln a/dp \approx -0.1\%/ \text{kbar}$ <sup>41)</sup>と測定され、この値はTDPの場合にも適用されると考えられる。またKDP型結晶では水素結合について  $\text{O}\cdots\text{O}$  間の距離  $R$  と  $\text{O}-\text{H}$  間の距離  $r$  の関係は合理的な半経験的モデルに基づいて<sup>2)</sup>第1章図1-2のように与えられている。この  $R$  と  $r$  との関係、 $R = 2.48 \text{ \AA}$  及び  $d \ln R/dp \approx -0.1\%/ \text{kbar}$  を用いると  $d \ln \delta/dp$  の値は約  $-3.2\%/ \text{kbar}$  と評価される。この値の大きさは  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  について評価された値  $d \ln \delta/dp \approx -2.5\%/ \text{kbar}$ <sup>39)</sup>と同じ程度である。このような大きな  $d \ln \delta/dp$  の値は  $\epsilon_{rb} - T$  特性での  $\epsilon_{rb}$  の絶対値が圧力により大きく減少することに反映されている。例えば、 $Tn$  での  $\epsilon_r = 2N\mu^2/J$  の関係から  $d \ln \epsilon_r/dp \Big|_{Tn}$  の値を評価することができる。すなわち  $\mu$  は水素結合上での陽子の off center 位置に関係しており  $\mu \propto \delta$  と考えられる。従って  $d \ln \mu/dp \approx -3.2\%/ \text{kbar}$ 、 $d \ln N/dp \approx 0.35\%/ \text{kbar}$  (KDPやADP等のKDP型結晶では体積圧縮率は  $d \ln V/dp \approx -0.35\%/ \text{kbar}$  と実測されているので)<sup>4)</sup>及び  $d \ln J/dp \approx -1\%/ \text{kbar}$  であるので、 $d \ln \epsilon_r/dp \Big|_{Tn} \approx -5.1\%/ \text{kbar}$  と評価される。この値は実測値約  $-5.3\%/ \text{kbar}$  にほぼ一致することがわかる。上記のモデル・パラメータの値を(5-2)式に代入して計算された種々の圧力下での高温相の  $\epsilon_{rb}$  の値が図5-1の実線で示されている。

次に種々の圧力下での  $Tn$  以下の温度における  $\epsilon_{rb}$  を取り扱う。常圧でのTDPの熱的測定<sup>14)</sup>による研究<sup>15, 16)</sup>からその相転移は2次に近い1次であり、臨界点<sup>15, 16)</sup>に近いことが指摘されている。このような場合前述(§5.1)したように圧力は結晶の性質に重要な影響を与えることが知られて来ている。<sup>15, 16)</sup> 例えば圧力により  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4$ <sup>42)</sup> では2次相転移

から1次相転移へ変化する。T1DPについては $T_n$ での $\epsilon_{rb}$ の不連続的変化量は図5-3に示すように圧力増加に伴い増大している。この事実は圧力により相転移の1次の性質が強められることを暗示している。このように1次転移が強められていく様子は(5-3)式で示される秩序パラメータ $q$ に反映される。即ちKDP<sup>15)</sup>等でも知られているようにGibbs関数の $q$ による展開係数の中で特に $q^4$ の係数 $b$ が大きな圧力依存性をもつことである。ここでは簡単のため係数 $b$ のみが次式のように圧力依存性をもつと仮定する。<sup>15, 16)</sup>

$$b = b^0 [1 + (b'/b^0) p] \quad (5-4)$$

ここで $b^0$ は $p = 0$  kbarでの $b$ の値で、また $b'$ は圧力に依存しない係数である。1次相転移の特徴を示す $T_n$ での $q$ の不連続性の圧力による増大は $b'/b^0$ の正符号に対応している。(5-4)式、(5-3)式及び(5-1)式から $b'/b^0 = 0.2$ の場合に $T < T_n$ での低温相の $\epsilon_{rb} - T$ 特性を描くと図5-1の実線のようになり、実測された $T_n$ での $\Delta\epsilon_{rb}$ の圧力による増大を示している。このようなT1DPの $\epsilon_{rb} - T$ 特性に対する圧力効果は熱的測定法<sup>14)</sup>から指摘された常圧での相転移が臨界点に近いことを支持している。

### §5.3 H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>の誘電的性質

H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>の高温相は正方晶系空間群I4/mであり、低温相は単斜晶系空間群P2<sub>1</sub>/mである。<sup>17, 19)</sup>

結晶構造は図5-7に示すように $b$ 軸に垂直な $a-c$ 面上で4つの隣り合うC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>グループへ水素結合によってつながれた平面状のC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>グループから構成され、面間は主にVan der Waals力によって結合されている。<sup>43, ~45)</sup> 転移温度は重水置換により145 Kも増大し、<sup>17)</sup> 重水置換されたD<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>はH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>と同形構造である。<sup>46)</sup>

ここでは誘電的性質及び熱膨張の圧力依存性を実験的に明らかにし、誘電率の温度および圧力依存性を水素結合上の陽子の運動(陽子の反強誘電的な秩序化)に基づいて定性的に説明し、更にその相転移機構を検討している。<sup>25, 47)</sup>

#### 5.3.1 試料及び実験方法

H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>の単結晶は70-80℃の高温においてH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>の飽和水溶液から冷却法によって育成され、へきかい面{010}に垂直な軸をもつ二重ピラミッド形である。試料は $b$ 軸及び $a(c)$ 軸(双晶のため単斜晶系の $a$ 軸及び $c$ 軸の区別がつけられない)に垂直に切り出した板を鏡面研磨し電極としてAgペーストを

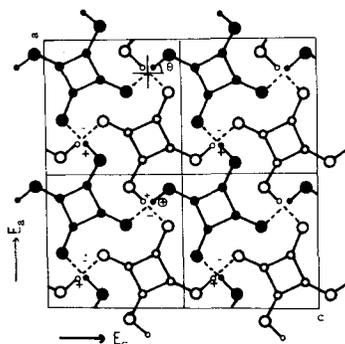


図5-7 H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>の(010)面への投影図；白丸は $y = \frac{1}{4}$ の高さ、黒丸は $y = \frac{3}{4}$ ；大丸：O原子、中丸：C原子、小丸：H原子；破線：水素結合； $\theta = 45^\circ$ ；⊕ bondは $y = \frac{3}{4}$ ；(I)  $a$ 軸に沿う電界の下で $\pm$  bond；(II)  $c$ 軸に沿う電界の下で $\pm$  bond。

塗布したものである。f = 1 kHz で交流ブリッジを用いて静電容量を測定した。熱膨張測定には歪ゲージ (Baldwin FAB) を試料表面に接着して用い、歪ゲージ自身の圧力及び温度補償を行なうためにダミー・ゲージ法を用いた。試料への静水圧力印加は TIDP の場合と同様 2 種類の増圧機型高圧力機を用いた。

### 5. 3. 2 実験結果及び検討

種々の圧力下での  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  の a(c) 軸に沿う比誘電率  $\epsilon_r$  の温度依存性を図 5-8 に示す。温

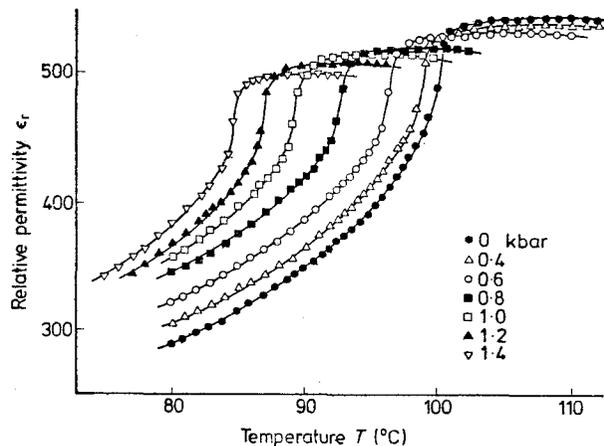


図 5-8  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  の種々の圧力下での a(c) 軸に沿う比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) の温度特性

度が上昇するにつれて、 $\epsilon_r$  の値は単調に増大し、転移温度  $T_n$  近くで急激に増大し、 $T_n$  で  $d\epsilon_r/dT$  が最大になる。その後  $T_n$  以上約  $10^\circ\text{C}$  ( $T_m$ ) でなだらかな最大を示し、のち徐々に減少する。 $\epsilon_r$  への圧力効果は著しい。転移温度は圧力が増加すると伴に大きく減少する。 $\epsilon_r$  を異った等圧線について換算温度 ( $T - T_n$ ) に対して再プロットすると圧力に伴う  $\epsilon_r$  の実測値の変化の大部分は  $T_n$  の圧力による移行によって生じていることがわかる。圧力によって  $\epsilon_r$  の絶対値は減少し、その減少割合は試料により多少ばらつくけれども  $-3 \sim -4\%$  / kbar である。種々の圧力の下で  $\epsilon_r - T$  特性の熱履歴は観測されない。図 5-8 から  $d\epsilon_r/dT$  が最大となる点で決められる  $T_n$  は圧力に伴い図 5-9 に示すように 2 kbar 以下の圧力で  $dT_n/dp \approx -13^\circ\text{C}/\text{kbar}$  の割合で減少する。

$\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  についての  $d \ln T_n / dp = -3.5\% / \text{kbar}$  の値は KDP についての  $-3.7\% / \text{kbar}$ 、ADP についての  $-2.3\% / \text{kbar}$  及び  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  [RbDP と略記] についての  $-4.4\% / \text{kbar}$  の値と同程度である。また  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  について  $T_n^d / T_n = 1.38$  であり、この値は KDP についての  $1.81$  や ADP についての  $1.59$  の値と同程度である。さらに  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  について、重水置換により水素結合の長さが約  $0.03 \text{ \AA}$  だけ伸びることが観測されており、

これは重水置換による  $T_n$  の増大を考慮すると圧力効果とは逆の効果である。KDP型の水素結合結晶については水素結合の長さが重水置換により最大約  $0.04 \text{ \AA}$  だけ伸びることが観測されている。<sup>49)</sup> また水素結合上の陽子の出会うポテンシャル障壁の形は水素結合の長さ  $R$  に強く依存することが認識されている。<sup>2)</sup> 水素結合は  $a-c$  面内では最も弱い結合であるので、この結合により  $a-c$  面内での圧力による全体の長さの変化が吸収される。従って  $a$  軸に沿う格子定数  $a$  の圧縮率 ( $d \ln a / dp$ ) から水素結合の長さ ( $R$ ) の圧縮率 ( $d \ln R / dp$ ) を近似的に評価できる ( $d \ln R / dp \approx d \ln a / dp$ ) と考えられる。<sup>41, 48)</sup> それ故  $R$  に対する  $T_n$  の変化 ( $d \ln T_n / dR$ ) を算定することができる。

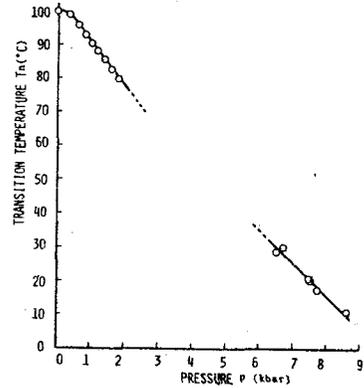


図5-9  $H_2C_4O_4$  の転移温度の圧力依存性

$d \ln a / dp$  の値は後述するように  $-0.1 \text{ \% / kbar}$  と算定されるので  $H_2C_4O_4$  についての  $d \ln T_n / dR$  の値は  $13.6 \text{ \AA}^{-1}$  と評価できる。この値はKDPについての  $11.7 \text{ \AA}^{-1}$ <sup>48)</sup> やADPについての  $11.2 \text{ \AA}^{-1}$ <sup>48)</sup> あるいは  $10.3 \text{ \AA}^{-1}$ <sup>41)</sup> に近い。この事実は水素結合が  $H_2C_4O_4$  の相転移に重要な役割を果していることの強い証拠を与えていると考えられる。<sup>48)</sup> 水素結合に関するこのような結果から判断して  $H_2C_4O_4$  の微視的相転移機構はKDP型の水素結合結晶に対して受け入れられている陽子のトンネルモデル<sup>40, 50, 51)</sup> (第1章参照)で説明されると考えられる。水素結合上の陽子の2極小ポテンシャル障壁の形に対する種々の考察<sup>3, 52)</sup> に従うと、圧力が十分加えられ、 $R$  が短かくなってくるとポテンシャルの形は急勾配の単一極小形となり、陽子は水素結合の中央に動き、陽子の秩序化が消滅する(第1章参照)。例えばKDPでは  $p \geq 1.7 \text{ kbar}$ <sup>48)</sup>、ADPでは  $p \geq 3.3 \text{ kbar}$ <sup>48)</sup> 及びRbDPでは  $p \geq 1.9 \text{ kbar}$ <sup>39)</sup> で転移が消滅することが観測されている。水素結合に関する上記の考察から  $H_2C_4O_4$  についても高圧力の印加により陽子の秩序化が消滅する可能性が存在する。それ故、 $H_2C_4O_4$  結晶に  $10 \text{ kbar}$  までの圧力を加えた。

図5-10には  $a(c)$  軸に沿う  $\epsilon_r$  の圧力依存性が示されている。圧力の増加に伴い、 $\epsilon_r$  は単調に増大し、 $P_n$  近くの圧力で急激に増大し、 $P_n$  で  $d\epsilon_r / dp$  の値は最大となる。その後  $\epsilon_r$  はゆるやかな最大を示し、徐々に減少する。圧力に対する  $\epsilon_r$  のこのような振舞は温度に対する  $\epsilon_r$  の振舞(図5-8参照)と全く類似している。従って  $P < P_n$  及び  $P > P_n$  における相はそれぞれ  $T < T_n$  及び  $T > T_n$  における相に対応している。それ故、 $P_n$  を転移圧力と見なす。温度が減少するに伴い  $P_n$  の値は増大する。 $10 \text{ kbar}$  までの転移点を図5-9に併せて示す。 $\epsilon_r$  の最大値の圧力に伴う減少割合は  $2 \text{ kbar}$  までの低圧力側で評価した  $-3 \sim -4 \text{ \% / kbar}$  の範囲内にある。陽子の秩序化が消滅するためには  $10 \text{ kbar}$  以上の高圧力が要求される。

これまで格子定数の温度依存性が<sup>20)</sup>報告されているけれども  $T_n$  近くでの格子定数の異常は見い出されて来ていない。筆者らは  $T_n$  の近くで<sup>25)</sup>歪の大きな異常を初めて観測した。種々の圧力下における a(c) 軸及び b 軸に沿う歪の温度依存性を図 5-11 (a), (b) にそれぞれ示す。相転移に関係した各軸に沿う歪の大きな異常が  $T_n$  の近くで見られる。温度降下に従い a(c) 軸に沿って歪の伸びが、b 軸に沿って縮みが観測される。  $p = 0$  kbar での各軸方向に沿う熱膨張<sup>20)</sup>の大きさは中性子散乱によって得られたそれと同程度の大きさである。各軸に沿う自発歪 ( $x_s$ ) は低温相での温度に対する歪曲線と高温相での温度に対する歪曲線の外挿線との差から評価される。温度降下に従い、a(c) 軸に沿う  $x_s$  は  $T_n$  付近で連続的に徐々に増加し、飽和する傾向を示し、b 軸に沿う  $x_s$  は  $T_n$  付近で連続的に徐々に減少し、飽和する傾向を示す。圧力増加に伴い、 $T < T_n$  での各軸に沿う線膨張係数は減少し、各軸に沿う熱膨張の大きさは小さくなる。 $C_4O_4$  分子グループは相転移に伴い陽子の変位に比例して歪むことが報告されている。<sup>20)</sup>更に超音波パルス・エコー法により、 $T_n$  付近で a 軸に沿う弾性定数の異常が見い出され秩序パラメータと超音波歪場との結合が指摘されている。<sup>29, 53)</sup>相転移に関係した歪みの異常は秩序パラメータと歪との結合を示唆していると考えられる。

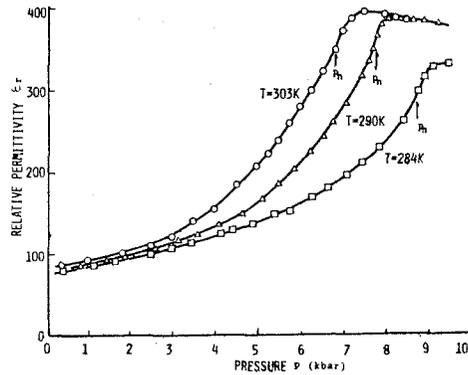


図 5-10 一定温度下での  $H_2C_4O_4$  の a(c) 軸方向に沿う  $\epsilon_r$  の圧力特性

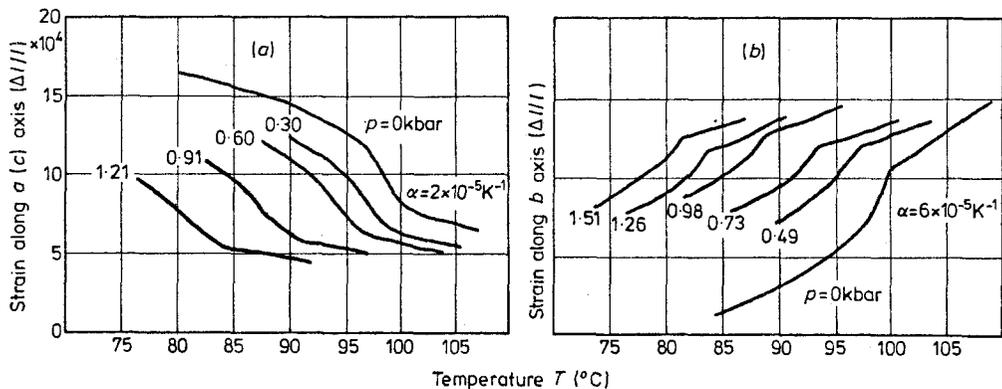


図 5-11 種々の圧力下での  $H_2C_4O_4$  の (a) a(c) 軸に沿う及び (b) b 軸に沿う歪の温度特性

次に  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  の誘電的性質の温度及び圧力依存性を水素結合上の陽子の振舞に基づいて説明を試みる。<sup>47, 53, 50, 51)</sup>

Havlin 氏らに従うと<sup>33)</sup> 水素結合上の陽子の運動に基づく誘電率  $\epsilon$  は各軸方向に対して附録 B 及び図 5-7 を参照して次の様に求められる。<sup>47)</sup>

(1) a 軸に沿う誘電率  $\epsilon_a$  は次式により与えられる。

$$\epsilon_a - \epsilon_0 = 2N\mu^2 A / [1 - (J_1 A / 3) + (2J_0 A / 3)] \quad (5-5)$$

ここで  $\epsilon_0$  は真空の誘電率であり、

$$A = \{ (2 \tanh(W/2kT)) \cdot W + [ (2J_0 \langle S^z \rangle / 3) + (J_1 \langle S^z \rangle / 3) ]^2 \times [\text{sech}^2(W/2kT) / kT - 2 \tanh(W/2kT) / W] \} / 4W^2$$

及び  $W = \{ \Gamma^2 + [ (2J_0 / 3) + (J_1 / 3) ]^2 \langle S^z \rangle^2 \}^{1/2}$  である。

(5-5) 式における  $J_0$  及び  $J_1$  は水素結合間の双極子相互作用を示す。水素結合は図 5-7 に示すように 6 つの最隣接水素結合によって囲まれている。それらのうちの 4 つの水素結合は考えている水素結合を含む a c 面内にあり、他の 2 つの水素結合の各々は考えている水素結合の真上と真下の面に位置する。前者の 4 つの水素結合の各々及び後者の 2 つの水素結合の各々は中央の考えている水素結合の平均場エネルギーへそれぞれ均しく  $J_0$  及び  $J_1$  だけ寄与していると仮定する。<sup>33, 47)</sup>  $T > T_n$  では  $\langle S^z \rangle = 0$  を用いて (5-5) 式は次式となる。

$$\epsilon_a - \epsilon_0 = N\mu^2 \tanh(\Gamma/2kT) / \Gamma \{ 1 + [ (2J_0 / 3) - (J_1 / 3) ] \times \tanh(\Gamma/2kT) / 2\Gamma \} \quad (5-6)$$

(2) c 軸に沿う  $\epsilon_c$  は次式により与えられる。

$$\epsilon_c - \epsilon_0 = 2N\mu^2 A / [1 - (2J_0 A / 3) + (J_1 A / 3)] \quad (5-7)$$

$T > T_n$  では  $\langle S^z \rangle = 0$  を用いて次式となる。

$$\epsilon_c - \epsilon_0 = N\mu^2 \tanh(\Gamma/2kT) / \Gamma \{ 1 - [ (2J_0 / 3) - (J_1 / 3) ] \times \tanh(\Gamma/2kT) / 2\Gamma \} \quad (5-8)$$

一方、転移温度  $T_n$  は (1-1) 式によって与えられる。ただし水素結合間の双極子相互作用を与える  $J$  は  $J = (2J_0 / 3) + (J_1 / 3)$  で示される。 $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  の  $T_n$  は常圧で  $100^\circ\text{C}$  である。 $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  に関する中性子散乱の研究<sup>20)</sup> から a c 面内では 25 単位胞に渡って相関が存在するけれども、各面では 3~5 単位に渡ってのみ相関が存在することが知られている。このような相関は双極子相互作用に基づく相関をも反映していると考えられている。<sup>8)</sup> 従ってパラメータ ( $J_0 / J_1$ ) の値は面内での相関の面間での相関に対する比の値 5~8 を考慮せねばならない。 $(J_0 / J_1)$  及びトンネル積分をパラメータとして a 軸方向に沿う  $\epsilon_r - T$  特性を (5-5) 式及び (5-6) 式から計算して図 5-1 2(a) に示す。ここで  $\epsilon_r$  の値は最大値  $\epsilon_{r_m}$  で規格化されている。 $T_n$  以下の低温相では  $\langle S^z \rangle$  として中性子散乱の測定<sup>19)</sup> によって得られた実験値  $\langle S^z \rangle \propto [1 - (T / T_n)]^{0.14}$  を用いた。図 5-1 2(a) から  $\epsilon_r / \epsilon_{r_m} - T$  特性は  $\Gamma$  及び  $(J_0 / J_1)$  の

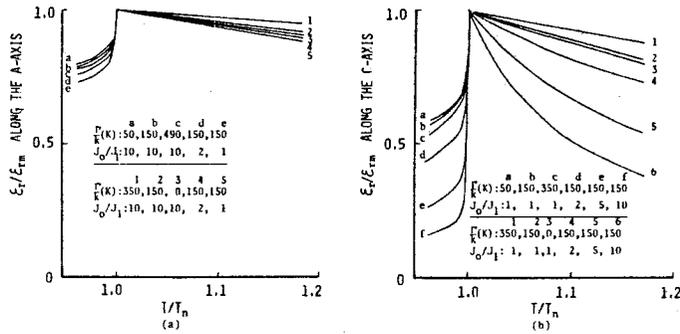


図5-12  $H_2C_4O_4$ の $\Gamma$ 及び $J_0/J_1$ をパラメータとした(a) a軸に沿う及び(b)c軸に沿う $\epsilon_r/\epsilon_{rm}$ 対T特性

値にはあまり依存しないことが判る。a軸方向に沿う誘電率の場合と同様に(5-7)式及び(5-8)式から計算したc軸方向に沿う $\epsilon_r/\epsilon_{rm}-T$ 特性を図5-12(b)に $\Gamma$ 及び( $J_0/J_1$ )の値をパラメータとして示す。 $\epsilon_r/\epsilon_{rm}-T$ 特性は $\Gamma$ 及び特に( $J_0/J_1$ )の値に強く依存しており、( $J_0/J_1$ )の値が増加するに従ってTに対する $\epsilon_r/\epsilon_{rm}$ の傾きは増加している。またa軸に沿って電界を印加した場合、図5-7に示すようにac面内での+及び-bondsの配列は反強誘電的であり、ac面間の双極子相互作用( $J_1$ )はac面内でのそれ( $J_0$ )より弱いことが期待される。一方c軸に沿って電界を印加した場合、図5-7に示すようにac面内で+ bondは+ bondsによって、すぐ隣のac面内では- bondが- bondsによって囲まれ、b軸に沿って強誘電的な面が反強誘電的に積み上げられることになる。従ってac面間の $J_1$ はa軸に沿って電界を印加した場合に比べて大きいことが期待される。それ故図5-12(b)では小さな( $J_0/J_1$ )の値をもつ $\epsilon_r/\epsilon_{rm}-T$ 特性が合理的である。トンネル積分は重水置換により減少し、 $\Gamma^d/kT_n^d \ll 1$ <sup>39)</sup>であるので $J^d/k$ の値は(1-1)式から2064 Kと評価される。KDP型水素結合結晶での $J^d/J \approx 1.3$ <sup>40)</sup>を用いると $J/k$ 及び $\Gamma/k$ の値は(1-1)式よりそれぞれ1587 Kおよび150 Kと算定される。上記のパラメータの値を(5-5)式から(5-8)式に代入して計算した $P=0$  kbarの $\epsilon_r/\epsilon_{rm}-T$ 特性を図5-13に示す。ここで( $J_0/J_1$ )の値はa軸に沿う電界の場合は10及びc軸に沿う電界の場合は1に選ばれている。 $H_2C_4O_4$ の結晶はa軸及びc軸が交じりあった分域から成る双晶を有するので、観測された誘電率はa軸に沿う誘電率 $\epsilon_a$ とc軸に沿う誘電率 $\epsilon_c$ の平均値を与える。図5-13に $\epsilon_r/\epsilon_{rm}-T$ 特性の実測値を実線で示す。 $\epsilon_a$ と $\epsilon_c$ の計算された平均値は実測値とはほぼ一致している。

陽子のトンネルモデルの重要なパラメータである水素結合上の陽子の出会う2極小ポテンシャルの極小間の距離( $\delta$ )の評価を試みる。まずa, b, c軸に沿う一軸性圧縮率( $S_a, S_b, S_c$ )を求め。結晶は室温で $a = 6.143 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.148 \text{ \AA}$ ,  $\angle\beta = 89.9^\circ$ <sup>43~45)</sup>である擬正方

晶系で、高温相は正方晶系であるので、考えている全温度領域で結晶は正方晶系と近似される。従って  $S_a = S_c$  である。圧力下での  $a(c)$  軸及び  $b$  軸に沿う歪の温度依存性 (図 5-1 1(a), (b) 参照) から  $S_a = S_c$  及び  $S_b$  の値は  $T_n$  付近でそれぞれ約  $-0.1\%/kbar$  及び約  $-0.1\%/kbar$  (ただし  $S_a < S_b$ ) と算定される。  $a-c$  面内での水素結合の一軸性圧縮率を反映していると考えられる  $S_a$  のこの値は KDP 型結晶での水素結合を含む面内での正方晶系  $a$  軸に沿う一軸性圧縮率の値 ( $-0.1\%/kbar$ )<sup>41, 54)</sup> と同程度の値である。  $R = 2.55 \text{ \AA}$ <sup>43)</sup>  $d \ln R / dp \approx S_a = -0.1\%/kbar$  及び  $R$  と  $r$  との関係 (第 1 章図 1-2 参照) を用いて  $H_2C_4O_4$  に関する  $\delta$  の圧力依存性を  $d \ln \delta / dp \approx -2\%/kbar$  と評価する。この値は以前の TDP での  $-3.2\%/kbar$  及び  $RbDP$  での  $-2.5\%/kbar$ <sup>39)</sup> の値と同程度の値である。またトンネル積分  $\Gamma$  の圧力依存性は (1-1) 式から TDP の場合 (§ 5.2.2) と同様の方法で評価され、図 5-1 3 の挿入図に示すように圧力の増大に伴い増加する。ここで  $d \ln T_n^d / dp$  の値としては  $T_n^d$  付近で  $D_2C_4O_4$  の結晶が不安定となるため、<sup>19)</sup> ADP に対する  $d \ln T_n^d / dp = -0.6\%/kbar$  の値<sup>55)</sup> を適用した。更に上記の  $\Gamma(P)$  及び  $J(P)$  依存性また体積圧縮率  $d \ln V / dp \approx -0.3\%/kbar$  からの  $d \ln N / dp \approx 0.3\%/kbar$  及び  $\mu \propto \delta$  の関係からの  $d \ln \mu / dp \approx -2\%/kbar$  を用いて、(5-5) 式 ~ (5-8) 式から種々の圧力下での  $\epsilon_r / \epsilon_{rm}(P=0 \text{ kbar}) - T$  特性を計算し、図 5-1 3 に  $a$  軸に沿う場合細線で、 $c$  軸に沿う場合点線で示す。  $a(c)$  軸に沿って観測された誘電率は定性的には  $\epsilon_a$  及び  $\epsilon_c$  の平均値として説明される。

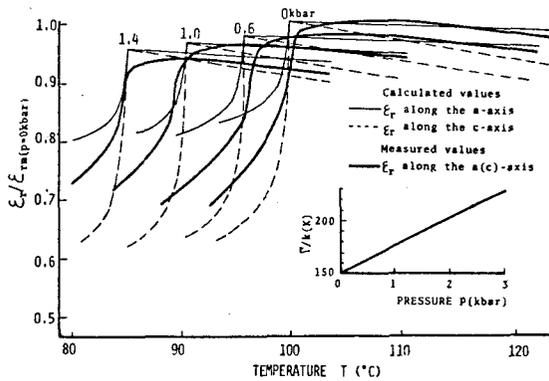


図 5-1 3  $H_2C_4O_4$  の種々の圧力下での  $\epsilon_r / \epsilon_{rm}(P=0 \text{ kbar})$  対  $T$  特性 ; 挿入図はトンネル積分  $\Gamma/k$  の圧力依存性を示す。

## § 5. 4 結 言

本章で行なった  $TlH_2PO_4$  及び  $H_2C_4O_4$  を用いた  $KH_2PO_4$  型水素結合反強誘電体の相転移に及ぼす静水圧力効果から得られた結論は以下のように要約される。

- (1) T1DP 及び DT1DP の転移温度  $T_n$  は圧力に伴い直線的に減少し、 $dT_n/dp = -10.0^\circ\text{C}/\text{kbar}$  及び  $dT_n^d/dp = -3.5^\circ\text{C}/\text{kbar}$  と  $dT_n/dp$  に大きな同位元素効果が見られる。従って  $T_n$  の大きな同位元素効果及び T1DP が長さ  $2.48 \text{ \AA}$  の強い水素結合を含むことと考え併せてその相転移機構は KDP 型水素結合強誘電体での陽子のトンネルモデルを考えると定性的に説明される。
- (2) DT1DP の  $T_n^d$  以下の低温相において b 軸方向に沿って分極の二重履歴曲線を観測した。その臨界電界は常圧・ $T = -51^\circ\text{C}$  で約  $2.6 \text{ kV}/\text{cm}$  と大きく、温度が減少するにつれて約  $0.34 \text{ kV}/\text{cm}^\circ\text{C}$  で増大する。また相転移に伴う T1DP 及び DT1DP の b 軸に沿う誘電率の変化は KDP の横方向（この方向で陽子の反強誘電的配列が存在する）及び ADP の誘電率の変化と形状・絶対値ともに類似している。これらの事から T1DP (DT1DP を含む) の相転移は反強誘電的相転移であることを明らかにした。
- (3) T1DP の  $\epsilon_{rb} - T$  特性への圧力効果は大きく、圧力により相転移の 1 次性が強められる。この大きな圧力効果はランダウの現象論における自由エネルギーの秩序パラメータによる展開項の 4 次の項の係数に大きな圧力依存性を考慮することによって定性的に説明され、比熱測定の研究から指摘された常圧での相転移が臨界点（キュリー臨界点）に近いことを支持する。
- (4)  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  の相転移温度  $T_n$  は圧力に伴い  $dT_n/dp = -1.3^\circ\text{C}/\text{kbar}$  の割合で減少する。この事実と  $T_n$  の大きな同位元素効果及び  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  と  $\text{D}_2\text{C}_4\text{O}_4$  の水素結合に関する種々の考察（特に  $d \ln T_n / dR \approx 1.36 \text{ \AA}^{-1}$  の値は KDP と ADP のそれと同程度である）からその相転移機構を KDP 型水素結合強誘電体での陽子のトンネル・モデル（2 極小ポテンシャルモデル）から定性的に説明している。
- (5)  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  の a(c) 軸及び b 軸方向での歪の温度特性において  $T_n$  付近で相転移に伴う大きな熱膨張の異常を観測した。この事実は秩序パラメータと歪との間の結合を示唆している。
- (6) T1DP 及び  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  の相転移に伴う種々の圧力下での誘電率の変化を水素結合上の陽子の反強誘電的秩序化からトンネル・モデルを用いて定性的に説明した。そして水素結合上の陽子の 2 極小ポテンシャルの谷の間の距離  $\delta$  の圧力依存性を T1DP では  $d \ln \delta / dp \approx -3.2\%/\text{kbar}$  及び  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  では  $d \ln \delta / dp \approx -2\%/\text{kbar}$  と評価した。
- (7) T1DP 及び  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  の相転移への圧力効果から、転移温度の圧力依存性の符号 ( $dT_n/dp < 0$ ) による相転移機構の分類法 (KDP 型水素結合強誘電体型) が KDP 型水素結合反強誘電体の場合にも適用できることを実験的に明らかにした。

参 考 文 献

- 1) Landolt-Bornstein : Ferro- and Antiferroelectric Substances, ed. Mitsui vol 3, 9 (Springer - Berline 1969 1975)
- 2) G. A. Samara, Advances in High Pressure Research, 3 (Academic Press, 1969)
- 3) I. N. Polandov, Soviet Phys. Solid State **5**, 838 (1963)
- 4) 作道恒太郎; 固体物理, **13**, 693 (1978)
- 5) N. Yasuda, S. Fujimoto, T. Asano, H. Shimizu, K. Yoshino and Y. Inuishi. Japan. J. appl. Phys. **18**, 1607 (1979); J. Phys. D **13** (1980) in Press.
- 6) N. Yasuda, M. Okamoto, H. Shimizu, S. Fujimoto, K. Yoshino and Y. Inuishi, Phys. Rev. Lett. **41**, 1311 (1978)
- 7) F. Jona and G. Shirane, Ferroelectric Crystals, (Pergamon Press, 1962)
- 8) 三井, 達崎, 中村 「強誘電体」(槇書店 1969)
- 9) Y. Oddon, C. Caranon and A. Tranguard, Compt. Rend. **274**, 1671 (1972)
- 10) Y. Oddon, J. R. Vignalou, G. Coffy and A. Tranquard, Bull. Soc. Chim. France 334 (1976).
- 11) R. J. Nelmes and R. N. P. Choudhary, Solid State Commun. **26**, 823 (1978)
- 12) P. V. Huong, M. Couzi, J. R. Vignalou and A. Tranquard, Proc. 3rd Int. Conf. on Light Scattering in Solids ed. M. Balkanski, 1975, P. 845
- 13) V. R. Vignalou, A. Tranquard, M. Couzi and P. V. Huong, Proc. 5th Int. Conf. on Raman Spectroscopy (Freiburg, 1976) P. 594
- 14) T. Matsuo and H. Suga, Solid State Commun. **21**, 923 (1977)
- 15) V. H. Schmidt, A. B. Western and A. G. Baker, Phys. Rev. Lett. **37**, 839 (1976)
- 16) P. S. Peercy, Phys. Rev. Lett. **35**, 1581 (1975)
- 17) D. Semmingsen and J. Feder, Solid State Commun. **15**, 1369 (1974)
- 18) J. Feder, Ferroelectrics **12**, 71 (1976)
- 19) E. J. Samuelsen and D. Semmingsen, Solid State Commun. **17**, 217 (1975)
- 20) E. J. Samuelsen and D. Semmingsen, J. Phys. Chem. Solids **38**, 1275

(1977)

- 21) S. Nakanishi and M. Balkanski, *Solid State Commun.*, **19**, 1225 (1976)
- 22) D. P. C. Thacheray, R. Shirley and B. C. Stace, *Solid State Commun.*, **25**, 1039 (1978)
- 23) D. Bougeard and A. Novak, *Solid State Commun.*, **27**, 453 (1978)
- 24) I. Suzuki and K. Okada, *Solid State Commun.*, **29**, 759 (1979)
- 25) N. Yasuda, H. Shimizu, S. Fujimoto, K. Okada, K. Yoshino and Y. Inuishi, *J. Phys.*, **C11**, L299 (1978)
- 26) H. D. Maier, D. Muller and J. Petersson, *Phys. Status Solidi (b)* **89**, 587 (1978)
- 27) D. Suwelack, J. Becker and M. Mehring, *Solid State Commun.*, **22**, 597 (1977)
- 28) M. Mehring and D. Suwelack, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 317 (1979)
- 29) W. Rehwald and A. Vonlanthen, *Phys. Status Solidi (b)* **90**, 61 (1978)
- 30) I. Ya. Eisner, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Fiz.* **24**, 1326 (1960)
- 31) G. Busch, *Helv. Phys. Acta* **11**, 269 (1938)
- 32) S. Havlin, E. Litov, and H. Sompolinsky, *Phys. Rev.* **B13**, 4999 (1976)
- 33) S. Havlin, E. Litov and E. A. Uehling, *Phys. Rev.* **B9**, 1024 (1974)
- 34) S. Fujimoto and N. Yasuda, *J. Phys.* **D10** 97 (1977)
- 35) K. Okada and H. Sugie, *J. Phys. Soc. Japan*, **25**, 1128 (1968)
- 36) H. Umebayashi, B. C. Frazer, G. Shirane and W. B. Daniels, *Solid State Commun.* **5**, 591 (1967)
- 37) J. Skalyo, B. C. Frazer and G. Shirane, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 2045 (1969)
- 38) R. Blinc and B. Zeks, *Phys. Lett.* **26A**, 468 (1968); *Helv. Phys. Acta* **41**, 700 (1968)
- 39) P. S. Peercy and G. A. Samara, *Phys. Rev.* **B8**, 2033 (1973)
- 40) V. G. Vaks and V. I. Zinenko, *Sov. Phys. JETP* **37**, 330 (1973); V. I. Zinenko, *Phys. Stat. Solidi (b)* **78**, 721 (1976)
- 41) B. Morosin and G. A. Samara, *Ferroelectrics* **3**, 49 (1971)
- 42) A. I. Baranov, L. A. Shuvalov, V. P. Konstantinova and A. M. Shirokov, *High Temperatures - High Pressures* **8**, 604 (1976)
- 43) D. Semmingsen, *Acta Chem. Scand.* **27**, 3961 (1973)
- 44) D. Semmingsen, *Tetra. Lett.* **11**, 807 (1973)

- 45) Y. Wang, G. D. Stucky and J. M. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, 35 (1974)
- 46) D. Semmingsen, *Acta Chem. Scand.* **A29**, 470, (1975)
- 47) N. Yasuda, K. Sumi, H. Shimizu, S. Fujimoto and Y. Inuishi, *Japan. J. appl. Phys.* **18**, 1485(1979)
- 48) G. A. Samara, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 103 (1971)
- 49) A. R. Ubbelohde and K. J. Gallagher, *Acta Cryst.* **8**, 71 (1955)
- 50) R. Blinc, *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 204 (1960)
- 51) M. Tokunaga and T. Matsubara: *Prog. Theor. Phys.* **35**, 581 (1966)  
    , *ibid* **36**, 857 (1966)
- 52) G. A. Samara, *Phys. Rev.* **173**, 605 (1968)
- 53) W. Rehwald, *Proc. 3rd Int. Conf. on Lattice Dynamics, Paris* (1978)  
    644
- 54) L. Novakovic, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 963 (1968)
- 55) G. A. Samara, *Ferroelectrics* **20**, 87 (1978)

## 第 6 章 静水圧力下における強誘電性の現象論的解析

### § 6. 1 緒 言

本章では反強誘電体の場合と同様、強誘電体に静水圧力を加えた場合、圧力による相転移に伴う誘電的性質の変化を前もって予測し、観測される物理量間の関連を整理するために、強誘電体の相転移に及ぼす圧力効果を現象論的に取り扱う。特に強誘電体は実用上工業材料として広く使用されており、また分極一電界の非線形効果を利用した応用上の可能性は詳細に研究されている。<sup>1)</sup> しながら強誘電体の工学的応用の際重要となる誘電損失に関する現象論的解析<sup>2, 3)</sup> はこれまで殆ど報告されていない。本章の §6.3 ではこの問題を取り上げ、強誘電体の誘電損失に対する現象論的解析を試みる。<sup>3)</sup>

### § 6. 2 相転移に伴う誘電率・自発分極の圧力特性

これまで強誘電体に対する圧力効果は多くの論文で取り上げられている。<sup>4~7)</sup> それらの大部分は圧力により強誘電性を消滅させる立場で取り扱われており、ここでは強誘電性を生じさせる場合も含めた統一的立場から現象論的解析を行なった。更にその解析結果を 2 次相転移を示す亜セレン酸三水素リチウム〔 $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ 〕、硝酸ソーダ ( $\text{NaNO}_3$ ) 及び 1 次相転移を示すチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) の実験結果に適用し、その妥当性を確めている。<sup>8)</sup>

常誘電相で中心対称を示す強誘電体が静水圧力  $p$  下に置かれる時、その自由エネルギー  $\mathbf{F}$  は  $p$  と分極  $\mathbf{P}$  で展開され、 $\mathbf{P}^6$  の項まで取ると次式で示される。<sup>1, 9)</sup>

$$\mathbf{F}(p, \mathbf{P}) = \frac{1}{2} c p^2 + \frac{1}{2} (u + g p) \mathbf{P}^2 + \frac{1}{4} \xi \mathbf{P}^4 + \frac{1}{6} \zeta \mathbf{P}^6 \quad (6-1)$$

ここに  $c$  及び  $g$  は弾性定数及び体積電歪定数であり、 $u$ 、 $\xi$ 、 $\zeta$  は一般に温度に依存する現象論的定数である。物質内での電界 ( $\mathbf{E}$ ) は  $\mathbf{E} = \partial \mathbf{F} / \partial \mathbf{P}$  としてまた誘電率  $\epsilon$  は強誘電体では真空誘電率  $\epsilon_0$  に対して  $\epsilon \gg \epsilon_0$  であるので  $\frac{1}{\epsilon} \approx \frac{1}{\kappa} = \partial \mathbf{E} / \partial \mathbf{P}$  ( $\kappa$  は誘電的感受率) としてそれぞれ次式のよう求められる。

$$\mathbf{E} = (u + g p) \mathbf{P} + \xi \mathbf{P}^3 + \zeta \mathbf{P}^5 \quad (6-2)$$

$$1/\epsilon = u + g p + 3\xi \mathbf{P}^2 + 5\zeta \mathbf{P}^4 \quad (6-3)$$

常誘電相では自発分極は存在しないので、(6-3) 式で  $\mathbf{P} = 0$  と置き、誘電率は

$$1/\epsilon = u + g p \quad (6-4)$$

と得られ、「圧力に関するキュリー・ワイスの式」を示す。特性圧力  $P_0$  は  $1/\epsilon = 0$  から  $P_0 = -u/g$  と求まる。

2 次相転移の場合には、(6-1) 式で  $\mathbf{P}^6$  の項が無視される<sup>10)</sup> ( $\zeta = 0$ )。強誘電相では  $\mathbf{E} = 0$  でも自発分極  $\mathbf{P}_s$  は存在するので、 $\mathbf{P}_s$  は (6-2) 式から

$$\mathbf{P}_s^2 = -(u + g p) / \xi \quad (6-5)$$

と求められる。 $P_s = 0$ となる転移圧力 $P_c$ は(6-5)式から $P_c = -u/g$ と得られ $P_c = P_0$ となる。誘電率は(6-3)式から(6-5)式を用いて

$$1/\epsilon = -2(u + gp) \quad (6-6)$$

と得られ、逆誘電率の $P$ に対する傾きは常誘電相の2倍の大きさである。(6-4)式~(6-6)式を用いて、圧力の増加に伴い常誘電相から強誘電相へ( $g < 0$ に対応)、また逆に強誘電相から常誘電相へ( $g > 0$ に対応)相転移する場合の $\epsilon$ 及び $P_s$ の振舞を図6-1(a), (b)に示す。それぞれの場合に(6-5)式から $\xi > 0$ という2次相転移の条件が求まる。

また圧力下での $\epsilon$ の電界依存性は(6-2)式及び(6-3)式を組み合わせて $P$ を消去して次式のように得られる。

$$E = (1/3)(1/\epsilon + 2/\epsilon_2) \left\{ (1/3\xi)(1/\epsilon - 1/\epsilon_2) \right\}^{1/2} \quad (6-7)$$

ここで $1/\epsilon_2 = u + gp$ である。従って一定圧力下では $\epsilon$ は電界が増加するに伴い減少する。

1次相転移の場合には次の2条件が満た

されたとき転移圧力 $P_c$ で自発分極が生ずる。即ち $P_c$ で常誘電相における自由エネルギーが強誘電相におけるそれに等しいこと及び強誘電相における自由エネルギーが分極の変化に対して極値をとることである。この2条件から $p_c$ 及び $P_c$ での $P_s$ は次式のように求められる。

$$P_c = P_0 + 3\xi^2/16g\zeta \quad (6-8) \text{ 及び } P_s^2 = -3\xi/4\zeta \quad (6-9)$$

(6-8)式と(6-9)式から1次相転移の場合は $\xi < 0$ 及び $\zeta > 0$ の条件が得られる。これらの条件のもとで強誘電相における自発分極 $P_s$ 及び誘電率 $\epsilon$ はそれぞれ(6-2)式及び(6-3)式から次式のように得られる。

$$P_s^2 = (-\xi/12\zeta) \left\{ 1 + \sqrt{1 - (4\zeta/\xi^2)(u + gp)} \right\} \quad (6-10)$$

$$1/\epsilon = -4(u + gp) + (\xi^2/\zeta) \left\{ 1 + \sqrt{1 - (4\zeta/\xi^2)(u + gp)} \right\} \quad (6-11)$$

従って $P_c$ での常誘電相における誘電率( $\epsilon_{cp}$ )及び強誘電相におけるそれ( $\epsilon_{cf}$ )は $1/\epsilon_{cp} = 3\xi^2/16\zeta$ 及び $1/\epsilon_{cf} = 3\xi^2/4\zeta$ と求められる。

1次相転移の場合も2次相転移と同様、(6-4)式、(6-8)式~(6-11)式を用いて、圧力の増加に伴う $\epsilon$ と $P_s$ の振舞を図6-2(a), (b)に示す。更に1次相転移の場合の圧力下での $\epsilon$ の電界依存性は(6-2)式及び(6-3)式から $P$ を消去して次式のように得られる。

$$E = (1/5) \left[ 1/\epsilon + 4/\epsilon_1 - (3\xi^2/5\zeta) \left\{ 1 + \sqrt{1 - (20\zeta/9\xi^2)(1/\epsilon_1 - 1/\epsilon)} \right\} \right] \left[ (-3\xi/10\zeta) \left\{ 1 + \sqrt{1 - (20\zeta/9\xi^2)(1/\epsilon_1 - 1/\epsilon)} \right\} \right]^{1/2} \quad (6-12)$$

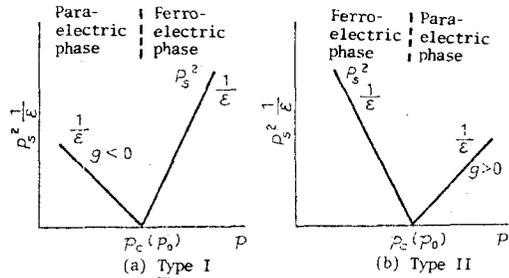


図6-1、2次の転移の自発分極 $P_s$ および誘電率の逆数の温度、圧力依存性 (タイプI, タイプII)



及び  $\zeta = 5.93 \times 10^{10} \text{ m}^9 / \text{F} \cdot \text{C}^4$  を得る。上記の  $g$ ,  $u$ ,  $\xi$  及び  $\zeta$  の値を (6-10) 式と (6-11) 式に代入し、圧力に伴う  $P_s$  及び  $\epsilon$  を計算すると図 6-5 の  $T = 23^\circ\text{C}$  の場合の実線のように示される。また図 6-5 に示される  $P_s$  及び  $\epsilon$  の温度依存性は係数  $u$  に線形な温度依存性をも

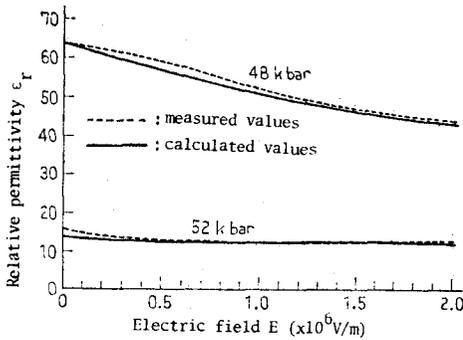


図 6-4, 種々の圧力における粉末  $\text{NaNO}_3$  の比誘電率の外部電界効果

たせることにより説明される。この事は (6-4) 式からわかるように一定圧力下で温度に対するキューリー・ワイスの法則が成立することを示し、また特性圧力  $P_0 = -u/g$  が温度に対して線形に変わることを意味している。実際、特性圧力の実験値を温度に対して描くと図 6-6 のようになり、 $u = -g(\alpha_1 - \beta_1 T)$  (ここで  $\alpha_1 = 2.28 \text{ kbar}$  で、 $\beta_1 = 0.217 \text{ kbar}/^\circ\text{C}$  である) の関係が成立する。この関係を用いると (6-10) 式と (6-11) 式から  $P_s$  及び  $\epsilon$  が計算され図 6-5 の  $T = 85^\circ\text{C}$  と  $60^\circ\text{C}$  の場合の実線になり、実験値をほぼ説明できる。

### § 6.3 相転移に伴う誘電損失の圧力特性

ここでは自由エネルギーの表示式〔(6-1)式〕から出発して、誘電損失(あるいは誘電正接;  $\tan \delta$ )<sup>3)</sup>を現象論的立場から論じる。即ち強誘電相における  $\tan \delta$  の一定温度下での圧力依存性、及び一定圧力下での温度依存性と直流電界依存性等を具体的に求

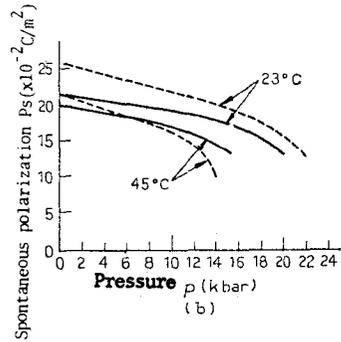
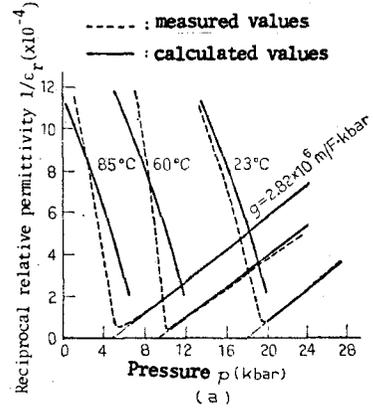


図 6-5, 温度をパラメータとした  $\text{BaTiO}_3$  単結晶の(a)比誘電率の逆数および(b)自発分極の圧力依存性

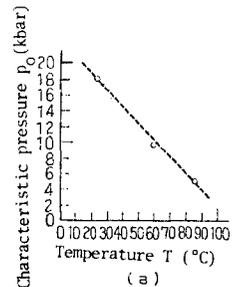


図 6-6,  $\text{BaTiO}_3$  単結晶の特性圧力  $P_0$  の温度依存性

め、その結果を2次相転移を有するロッシェル塩 ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) と  $\text{NaNO}_3$  及び1次相転移を有する  $\text{BaTiO}_3$  の実験結果に適用し、その妥当性を検討する。

一般に誘電正接の測定はブリッジまたはQナータを用い、いずれの場合も試料に外部から小さい交流電界を印加して行なわれる。いま角周波数を  $\omega$ 、印加交流電界を  $E e^{j\omega t}$  とすると強誘電相において生ずる分極  $P$  は自発分極  $P_s$  と  $E e^{j\omega t}$  によって誘導される誘導分極  $P_E$  との和で表わされる。一般に誘導分極  $P_E$  を生ずる際の電荷変位は内部摩擦 (あるいは誘電粘性) のため位相が印加交流電界より  $\delta_1$  だけ遅れる<sup>14)</sup> ので、誘導分極の大きさを  $P_0$  とすると  $P_E = P_0 e^{j(\omega t - \delta_1)}$  と複素量の形で表わされる。以後、複素量に \* 印をつけて表わすことにすれば、上述の強誘電相における分極は次式で表わされる。

$$P^* = P_s + P_E^* = P_s + P_0 e^{j(\omega t - \delta_1)} \quad (6-13)$$

一方、これに応じて自由エネルギーから導かれる電界、分極及び比誘電率等もそれぞれ  $E^*$ 、 $P^*$  及び  $\epsilon_r^*$  等と複素量で表わされるので、強誘電相におけるそれらの関係は次式で与えられる。

$$E^* = (u^* + g^* P) P^* + \xi^* P^{*3} + \zeta^* P^{*5} \quad (6-14)$$

$$1/\epsilon_0 (\epsilon_r^* - 1) = u^* + g^* P + 3\xi^* P^2 + 5\zeta^* P^4 \quad (6-15)$$

ここで展開係数  $u^*$ 、 $g^*$ 、 $\xi^*$  及び  $\zeta^*$  の位相はすべて近似的に  $\delta_1$  と仮定したが、その妥当性を検討する。即ち(1) (6-13) 式で示される  $P^*$  を (6-14) 式に代入し、 $A = P_0/P_s$  とおくと次式が成立する。

$$E e^{j\omega t} = A \{ 2(\xi + 2\zeta P_s^2) P_s^3 e^{j\omega t} + A(3\xi + 10\zeta P_s^2) P_s^3 e^{j(2\omega t - \delta_1)} + A^2(\xi + 10\zeta P_s^2) P_s^3 e^{j(3\omega t - 2\delta_1)} + O(A^3) \}$$

ここで  $O(A^3)$  は  $A^3$  以上の項を含む微量を表わす。A は誘導分極  $P_0$  と自発分極  $P_s$  との比で、 $A \ll 1$  であるから、上式右辺の  $A^2$  以上の項を無視すると左辺の位相は右辺の位相と等しくなる。(2) 一般に比誘電率が  $\epsilon_r^* = \epsilon_{r1} - j\epsilon_{r2}$  で与えられる場合に誘電正接は  $\tan \delta = \epsilon_{r2}/\epsilon_{r1}$  で示される。<sup>14)</sup> 強誘電体の常誘電相における誘電率は、(6-15) 式で  $P^{*2}$  以上の項を省略して得られる次式によって与えられる。

$$1/\epsilon_0 (\epsilon_r^* - 1) = u^* + g^* P = (u + gP) e^{j\delta_1}$$

従って一般の強誘電体で成り立つ  $\epsilon_{r1} \gg 1$  を用いると、常誘電相の誘電正接は  $\tan \delta = \tan \delta_1$  となる。この関係より強誘電体の常誘電相における誘電損失は誘導分極が外部印加電界に対して遅れることによって生ずる誘電体の誘電損失に対応していることが判る。

以上(1)、(2)の事柄から展開係数の位相を  $\delta_1$  と近似したことの妥当性が確かめられる。

(6-13) 式及び (6-14) 式を用いて (6-15) 式から強誘電相における誘電正接は次式のように得られる。

$$\tan \delta = \epsilon_{r2}/\epsilon_{r1} = \tan \delta_1 \left\{ 1 + \frac{A(3\xi + 10\zeta P_s^2) \sin \omega t}{(\xi + 2\zeta P_s^2) \sin \delta_1} + O'(A^2) \right\}$$

ここに  $O'(A^2)$  は  $A^2$  以上の項を含む微小量を示す。上式は時間  $t$  に関する root mean square をとれば

$$\langle \tan \delta \rangle \cong \tan \delta_1 \left\{ 1 + \frac{1}{2} A^2 \frac{(3\xi + 10\zeta P_s^2)^2}{(\xi + 2\zeta P_s^2)^2 \sin^2 \delta_1} \right\}^{1/2} \quad (6-16)$$

となり、強誘電相における  $\tan \delta$  を示す。(6-16)式を用いて、2次相転移及び1次相転移の場合の  $\tan \delta$  の圧力依存性あるいは直流電界依存性を解析する。

2次相転移の場合、分極に関する自由エネルギーの展開式は  $P^4$  の項までとればよいので、 $\tan \delta$  は(6-16)式で  $\zeta = 0$  とおき、(6-5)式を用いて、次式で与えられる。

$$\langle \tan \delta \rangle \cong \tan \delta_1 \left\{ 1 - \frac{9}{2} \frac{\xi P_0^2}{(u + g_p) \sin^2 \delta_1} \right\}^{1/2} \quad (6-17)$$

$\tan \delta$  の直流電界依存性は直流電界を  $E_0$  とすると  $E^* = E_0 + E e^{j\omega t}$  と示され、(6-17)式からの  $P_s$  を(6-14)式に代入して、 $P_0/P_s \ll 1$  および  $E/E_0 \ll 1$  の条件を用いて

$$E_0 = \left\{ u + g_p + \xi \left( \frac{3}{\sqrt{2}} P_0 \frac{1}{\sqrt{\tan^2 \delta - \tan^2 \delta_1}} \right)^2 \right\} \frac{3}{\sqrt{2}} P_0 \frac{1}{\sqrt{\tan \delta - \tan^2 \delta_1}} \quad (6-18)$$

と得られる。

1次相転移の場合、強誘電相における転移点 ( $P_c, T_c$ ) での  $\tan \delta$  及び  $\tan \delta$  の圧力依存性は(6-9)式及び(6-10)式で与えられる  $P_s$  を(6-16)式に代入して、それぞれ

$$\langle \tan \delta \mid P_c, T_c \rangle \cong \tan \delta_1 \sqrt{1 - 54\zeta P_0^2 / \xi \sin^2 \delta_1} \quad (6-19)$$

$$\langle \tan \delta \rangle \cong \tan \delta_1 \left[ 1 - \frac{\zeta}{\xi} P_0^2 \right. \\ \left. \times \frac{\{2 + 5\sqrt{1 - (4\zeta/\xi^2)(u + g_p)}\}^2}{\{1 + \sqrt{1 - (4\zeta/\xi^2)(u + g_p)}\} \{1 - (4\zeta/\xi^2)(u + g_p)\} \sin^2 \delta_1} \right]^{1/2} \quad (6-20)$$

となる。

誘導分極の圧力依存性について以下に検討する。単位体積あたりの双極子モーメント  $\mu$  の数を  $n$  とすると、誘導分極の大きさ  $P_0$  は  $P_0 = n\mu$  となる。従って  $P_0$  の圧力依存性を求めるには  $n$  と  $\mu$  のそれが判ればよい。 $\mu$  は電荷を  $q$ 、その変位を  $\delta x$  とすると  $\mu = q \cdot \delta x$  で与えられる。試料の体積が  $V$  で等方性物質ならば  $\delta x$  を簡単に  $V^{1/3}$  とおきかえられるが、試料が異方性物質でかつ電荷  $q$  の圧力依存性を考慮しなければならないような時には、 $\mu \propto V^{1/3} + S$  と表わされねばならない<sup>16)</sup>。  $S$  はそれらの効果による  $1/3$  乗からの偏差である。また試料体積  $V$  中に含まれる双極子モーメントの数を  $N_0$  とすると、 $n = N_0/V$  の関係があるので、上式は

$$P_0 = k V^{-(2/3 - S)} \quad (6-21)$$

と変形される。ここで  $k$  は体積または圧力に依存しない比例定数である。

一方固体状態における一定温度下での体積Vと圧力Pの関係はMurnaghan理論<sup>16)</sup>により

$$P = (3/2 \kappa_0) (V_0/V)^{5/3} \{ (V_0/V)^{2/3} - 1 \} [1 - \beta \{ (V_0/V)^{2/3} - 1 \}] \quad (6-22)$$

と与えられる。ここに $\kappa_0$ 及び $V_0$ はそれぞれ大気中の圧縮率及び体積を示す。また $\beta$ は試料に固有の定数で、固化した気体やアルカリ金属のような柔らかい物質を除く、一般の固体(強誘電体を含む)では零と与えられている。<sup>16)</sup> それ故 $P_0$ の圧力依存性は(6-21)式及び(6-22)式を組み合わせ、

$$P = (3/2 \kappa_0) V_0^{5/3} (k/P_0)^{5/(3S-2)} \{ (k/P_0)^{2/(3S-2)} V_0^{2/3} - 1 \} \quad (6-23)$$

と求められる。いま(6-23)式のSとして1/6, 1/3, 1/2, 2/3及び5/6をまた $\kappa_0$ としてBaTiO<sub>3</sub>の値 $7.8 \times 10^{-4}/\text{kbar}$ (無機塩では $\kappa_0 = 10^{-3} \sim 10^{-4}/\text{kbar}$ )<sup>16)</sup>を与え、更にk及び $V_0$ の値をBaTiO<sub>3</sub>での後述する誘導分極値 $P_0 = 3 \times 10^{-3} \text{C}/\text{m}^2$ と一致するように選ぶと、(6-23)式から $P_0$ の圧力依存性が図6-7に示すように計算される。 $P_0$ の圧力に伴う変化分は極めて僅かであることがわかる。

以上の解析結果を2次相転移を有するロッシェル塩<sup>17)</sup>とNaNO<sub>3</sub><sup>12)</sup>及び1次相転移を有するBaTiO<sub>3</sub><sup>4)</sup>に適用する。ロッシェル塩の $\tan \delta$ 及び誘電率の圧力依存性を図6-8の点線で示す。<sup>17)</sup> ロッシェル塩は転移圧力 $P_c = 10.4 \text{ kbar}$ 以下で強誘電相をそれ以上で常誘電相を示す。<sup>17)</sup> 常誘電相における誘電正接 $\tan \delta_1$ の値は $1.8 \times 10^{-2}$ である。誘電率・

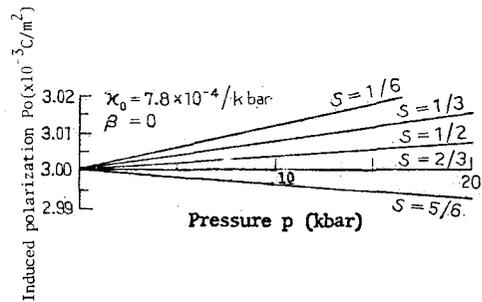


図6-7, 単結晶BaTiO<sub>3</sub>に対する誘導分極 $P_0$ の圧力依存性

自発分極の圧力特性から得られる体積電歪定数 $g = 1.92 \times 10^8 \text{ m}/\text{F} \cdot \text{kbar}$ ,  $u = -1.98 \times 10^9 \text{ m}/\text{F}$ ,  $\xi = 1.8 \times 10^{14} \text{ m}^5/\text{F} \cdot \text{C}^2$ 及び $\tan \delta_1 = 1.8 \times 10^{-2}$ を(6-17)式に代入し強誘電相での $\tan \delta$ を計算すると図6-8の実線のように求まり、実験値をほぼ説明できる。ここで $P_0 = 1.7 \times 10^{-5} \text{ C}/\text{m}^2$ が用いられ、 $P_s$ との比 $A = P_0/P_s$ は $10^{-2}$ のオーダーとなる。NaNO<sub>3</sub>の圧力下での強誘電相における $\tan \delta$ の電界依存性を図6-9の点線で示す。<sup>12)</sup>  $\tan \delta$ は電界の増加に伴って減少し、圧力が $P_c = 47 \text{ kbar}$ から48, 52 kbarと遠ざかるにつれてその電界依存性は減少している。まず常誘電相での $\tan \delta_1$ の値は $1.8 \times 10^{-2}$ <sup>12)</sup>であり、§6.2で得られた $u = 4.14 \times 10^{10} \text{ m}/\text{F}$ ,  $g = -8.81 \times 10^8 \text{ m}/\text{F} \cdot \text{kbar}$ 及び $\xi = 2.48 \times 10^{13} \text{ m}^5/\text{F} \cdot \text{C}^2$ を(6-17)式に代入して $P_0 = 1.67 \times 10^{-4} \text{ C}/\text{m}^2$ と求まる。上記の値を(6-18)式に代入して圧力下の $\tan \delta$ の電界依存性を計算すると図6-9の実線のようになりほぼ実験値を説明することができる。この場合 $A = P_0/P_s$ の値は $10^{-2}$ のオーダーである。次にBaTiO<sub>3</sub>についての $\tan \delta$ の圧力依存性を図6-10の点線で示す。<sup>4)</sup> BaTiO<sub>3</sub>は $P_c$ 以下で強誘電相を、以上で

常誘電相を示し、図から常誘電相での誘電正接の値は  $\tan \delta_1 = 1 \times 10^{-2}$  である。この  $\tan \delta_1$  の値及び § 6.2 で得られた  $g = 2.82 \times 10^6 \text{ m/F} \cdot \text{kbar}$ ,  $u = -6.43 \times 10^7 \text{ m/F} + 6.12 \times 10^5 \times T \text{ m/F}$ ,  $\xi = -1.33 \times 10^9 \text{ m}^5/\text{F} \cdot \text{C}^2$  と  $\zeta = 5.93 \times 10^{10} \text{ m}^9/\text{F} \cdot \text{C}^4$  の値を(6-20)式に代入し  $\tan \delta$  の圧力依存性を計算すると図6-10の実線のように示され、ほぼ実験値の傾向を説明できる。ここで  $P_0$  の値は  $P_0 = 3 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2$  で  $P_s$  との比  $A = P_0/P_s$  は  $10^{-2}$  のオーダーである。

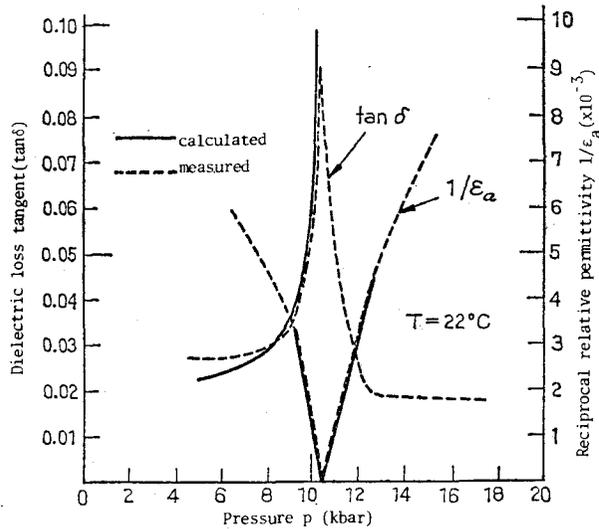


図6-8, 単結晶ロッシェル塩の誘電正接 ( $\tan \delta$ ) および比誘電率の逆数 ( $1/\epsilon_a$ ) の圧力依存性

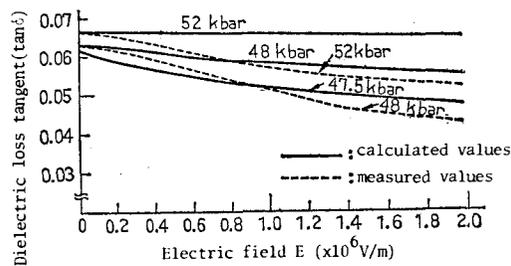


図6-9, 種々の圧力における粉末  $\text{NaNO}_3$  の誘電正接 ( $\tan \delta$ ) の外部電界効果

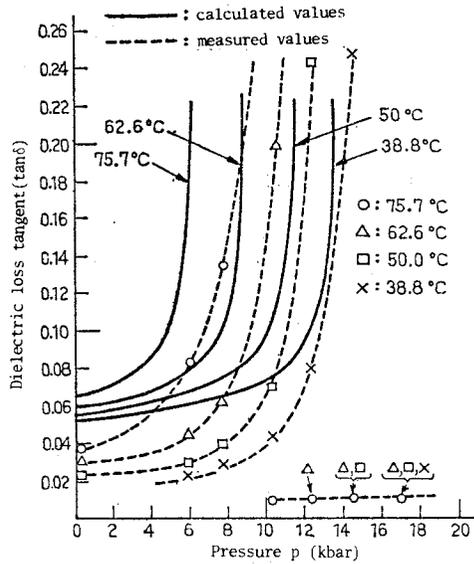


図6-10, 単結晶  $\text{BaTiO}_3$  の誘電正接 ( $\tan \delta$ ) の圧力依存性

#### §6.4 結 言

本章で行なった静水圧力下の強誘電性の現象論的解析から得られた結論は次のように要約される。

- (1) 静水圧力下での強誘電体の自由エネルギーの表示式から出発し、圧力増加に伴い強誘電性が消滅及び生成する場合の両者を統一的に現象論的に解析した。1次相転移及び2次相転移について、まず誘電率・自発分極の圧力依存性及び一定圧力・温度下での直流電界依存性の表示式を示した。次に誘電体損失(誘電正接)の圧力依存性及び一定圧力・温度下での直流電界依存性の表示式を示した。
- (2) 上記の1次及び2次相転移についての誘電率・自発分極及び誘電正接の圧力依存性あるいは電界依存性の表示式を2次相転移を有する亜セレン酸三水素リチウム、ロッシュェル塩及び硝酸ソーダ更に1次相転移を有するチタン酸バリウムの実験結果に適用した。そして静水圧力下の強誘電性を説明するのに本解析結果が有効であることを確めた。

参 考 文 献

- 1) 熊谷・藤本 「強誘電体とその応用」(朝倉書店, 昭和36年)
- 2) O. G. Vendik and L. M. Platonova, *J. Phys. Soc. Japan* **28**, 61 (1970)
- 3) 藤本・安田, *電気学会論文誌*, **94-A**, 361 (1974)
- 4) G. A. Samara, *Advances in High Pressure Research* 3 (Academic Press 1969)
- 5) A. K. Goswami, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 1037 (1966)
- 6) A. K. Goswami, and L. E. Cross, *Phys. Rev.* **171**, 549 (1968)
- 7) J. Grindlay, *An Introduction to the Phenomenological Theory of Ferroelectricity* (Pergamon Press, Oxford, 1970)
- 8) 藤本・安田, *電気学会論文誌*, **93-A**, 361 (1973)
- 9) 川辺 「強誘電体」(共立出版K. K., 昭和46年)
- 10) A. F. Devonshire, *Phil. Mag.* **40**, 1040 (1949)  
      *ibid* **42**, 1065 (1951)
- 11) G. A. Samara, *Phys. Rev.* **173**, 605 (1968)
- 12) 藤本・J. D. Barnett, *電気学会論文誌*, **93-A**, 8 (1973)
- 13) G. A. Samara, *Phys. Rev.* **151**, 378 (1966)
- 14) 犬石・中島・川辺・家田, 「誘電体現象論」(電気学会, 昭和48年)
- 15) M. Midorikawa, Y. Ishibashi and Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan.* **30**,  
      449 (1971)
- 16) J. W. Stewart, *The World of High Pressure* 111 (D. Van Northland Co. 1967)
- 17) G. A. Samara, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 121 (1965)

## 第7章 二水素磷酸カリ系水素結合強誘電体の相転移に及ぼす静水圧力効果

### §7.1 緒言

水素結合は多くの強誘電体(例えば、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ 、及びロッシェル塩等)<sup>1,2,3)</sup>の物理的性質を決定する上で非常に重要な影響を与えることが知られている。この事はその強誘電的相転移温度  $T_c$  への大きな同位元素効果から裏付けられる。水素結合は比較的弱い結合であるので電界や圧力により歪やすい、従ってこのような物質の物性を解明する上で高圧力下の研究は極めて有益であると考えられる。<sup>2,3)</sup>

KDP型水素結合強誘電体(KDP<sup>4)</sup>やRbDP<sup>5)</sup>等)では圧力による強誘電相の消滅が報告され、さらに最近、KDPでは小さな圧力で相転移の次数が変わる(1次相転移が2次相転移へ)三重臨界点が見い出されて来ている。<sup>6)</sup>KDPは中性子散乱の研究からその強誘電的相転移が分極の揺らぎに基づく強い3次元的強誘電的相関から生じていると考えられている。<sup>7,8)</sup>これに対して二水素磷酸セシウム( $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ :CsDPと略記)は、中性子散乱の研究からその強誘電的相転移が強誘電的b軸方向に沿う水素結合の鎖状の秩序性によって特徴づけられる1次元的性質を有することが見い出されて来た。<sup>8,9)</sup>この事実はCsDPの相転移に及ぼす圧力効果がKDPのそれに比較してさらに顕著であることを暗示している。このことを裏付けるかのように筆者らはCsDPの強誘電的相転移が僅か3.3 kbarの圧力で反強誘電的相転移へ質的に変化することを見出した。<sup>10)</sup>このような圧力による相転移の質的变化は他のKDP型水素結合強誘電体では見い出されていない。しかも圧力誘起反強誘電相で観測される分極の二重履歴曲線の臨界電界(強誘電相へ強制転移させるための電界)は非常に小さい。<sup>10)</sup>これらの事実はCsDPの1次元的性質と密接に関係している。この事を以下の節(§7.2)で圧力下の誘電測定の結果<sup>11)</sup>から実験的に明らかにする。またCsDPの極めて弱い双極子間の相関に基づいて、工学的応用の際重要な問題となるスイッチング時間が非常に短いこと及び誘電率の電界依存性が非常に大きい<sup>12)</sup>ことが考えられる。従ってCsDPはスイッチング素子や記憶素子及び変分極器やリミッター<sup>13)</sup>として利用される可能性があり、有用な材料であることが期待される。

また最近発見された<sup>14)</sup>水素<sup>15)</sup>二水素磷酸鉛( $\text{PbHPO}_4$ )及びヒ酸鉛( $\text{PbHAsO}_4$ )<sup>16)</sup>も強誘電的相転移温度  $T_c$  の同位元素効果が大きく、その圧力係数の符号が負であること<sup>16)</sup>からKDP型水素結合強誘電体であると考えられる。これらの物質の結晶構造も水素結合の1次元鎖を含み<sup>14)</sup>興味ある物質であり、最後の節で取り扱う。

### §7.2 $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ の誘電的性質

常誘電相においてKDPは正方晶系に属しているけれどもCsDPは単斜晶系空間群  $P2_1/m$  に属し、冷却に伴い常圧・ $-120^\circ\text{C}$ で常誘電相から強誘電相へ転移する。<sup>17~20)</sup>重水置換することにより、この転移温度  $T_c$  は大きく上昇し $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ (DCsDPと略記)の $T_c^d$ は $-6^\circ\text{C}$ <sup>19)</sup>あるいは

$-8.5^{\circ}\text{C}$ <sup>8, 21)</sup>となる。DC<sub>s</sub>DPの結晶構造はC<sub>s</sub>DPのそれと同形構造である。<sup>8)</sup> C<sub>s</sub>DPの結晶構造の(001)面への投影図<sup>17)</sup>を図7-1に示す。破線で示すように水素結合は2種類(01-H-02と03-H-04)存在する。しかしながら中性子散乱の結果から強誘電的b軸に沿うジグザグな水素結合(03-H-04)上、

の陽子の秩序化のみが強誘電的相転移に関係していることが知られている。<sup>8, 9)</sup> また両物質についての転移温度は圧力の増加に伴い線形に $dT_c/dp = -5.6$ <sup>21)</sup>あるいは $-8.5^{\circ}\text{C}/\text{kbar}$ 及び $dT_c^d/dp = -8.5^{\circ}\text{C}/\text{kbar}$ <sup>11)</sup>の割合で減少する。C<sub>s</sub>DPについてのT<sub>c</sub>のこのような振舞はKDPと同様C<sub>s</sub>DPの相転移機構が水素結合上の陽子のトンネルモデルで説明<sup>2, 10, 11, 21)</sup>されることを示唆している。

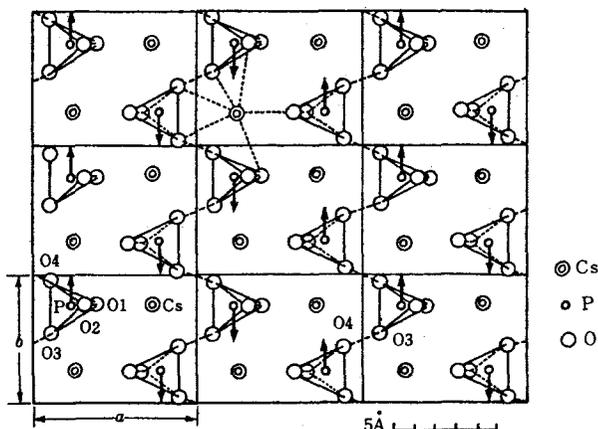


図7-1, C<sub>s</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の(001)面への投影図

C<sub>s</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の圧力誘起反強誘電相におけるb軸に沿う予測される双極子配列(結晶構造は常誘電相)

このようなKDPとの類似性にもかかわらずC<sub>s</sub>DPは強誘電的b軸に平行な水素結合の鎖状秩序性によって特徴づけられる1次元性を有する<sup>8)</sup>ことや小さな圧力により新しく反強誘電性が誘起される<sup>10)</sup>ことなど他のKDP型水素結合強誘電体とは全く異った面を有する。これらの点でC<sub>s</sub>DPは多くの興味ある問題を含んでおり、C<sub>s</sub>DPの物性を解明する上で高圧力下における光学的あるいは電気的性質に関する研究は極めて有意義であると考えられる。これまでKDP, ADP, RbDPなどのKDP型結晶については数多くの研究<sup>1, 2, 3, 22)</sup>がなされて来ている。しかしC<sub>s</sub>DPに関する物性は上記に示したようにX線構造解析や中性子線散乱実験等からの報告があるのにすぎない。ここでは、まずC<sub>s</sub>DP及びDC<sub>s</sub>DPについての誘電的性質の圧力及び温度依存性の実測結果を示し、他のKDP型結晶との誘電的性質に及ぼす圧力効果の差異を明らかにする。また擬イジングスピン模型を使ってそれらの誘電的性質の説明を試みる。最後にC<sub>s</sub>DPの分極反転特性を明らかにし、その工学的な応用についての可能性を述べる。

### 7. 2. 1 試料及び実験方法

C<sub>s</sub>DPは $\text{Cs}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = 2\text{CsH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ の反応により合成した。単結晶<sup>20)</sup>は室温で蒸発法によりH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を少し過剰にした飽和水溶液(PH≒3.3)から成長させた。

DC<sub>s</sub>DPは重水置換された磷酸を用いてN<sub>2</sub>ガス中でC<sub>s</sub>DPの場合と同様の方法で作製した。

DC<sub>s</sub>DPの転移温度は約 $-11^{\circ}\text{C}$ でこれまで報告されている値より僅かに低い値である。<sup>8, 19, 21)</sup>

この差は重水置換率の僅かな差に基づいている。試料は単結晶から強誘電的b軸に垂直に切り出した板を鏡面研磨し電極として金を蒸着したものである。各試料には湿気を防ぐためにシリコン・

ワニスを塗布した。試料への静水圧力印加は第5章の $\text{TiH}_2\text{PO}_4$ の場合と同様の方法で行なった。

## 7. 2. 2 実験結果及び検討

$\text{CsDP}$ の強誘電的相転移は転移温度 $T_c$ と特性温度 $T_0$ との間の小さな差から2次相転移に近いけれども1次相転移であることが示唆されている。<sup>19)</sup> しながら高感度 $\text{Ag-Ge}$ 熱電対を用いたDTA法によっては $T_c$ での熱異常は検出できなかった。種々の圧力下における $\text{CsDP}$ の強誘電的b軸方向に沿う比誘電率 $\epsilon_r$ の温度依存性を図7-2に示す。臨界圧力( $P_c = 3.3 \text{ kbar}$ )

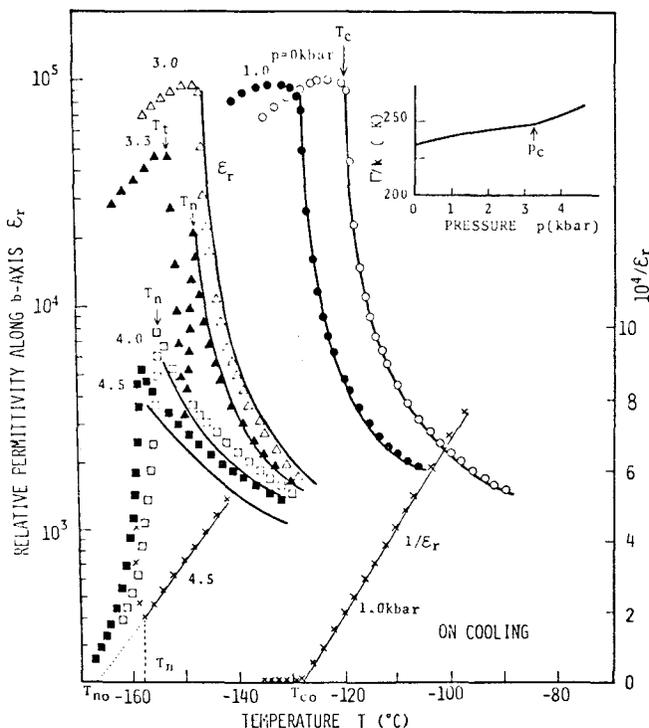


図7-2、種々の圧力下における $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ の強誘電的b軸方向に沿う比誘電率の温度依存性；挿入図は $\Gamma/k$ 対 $P$ 特性を示す。

において $\epsilon_r$ の値は著しく変化している。 $P_c$ 以下の圧力では常誘電相における $\epsilon_r$ はキュリー・ワイスの法則に従う。 $T_c$ の値は $dT_c/dp = -8.5^\circ\text{C}/\text{kbar}$ の割合で圧力に伴い線形に減少する。キュリー定数の値( $P = 1 \text{ bar}$ で $C = 3.98 \times 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{F}/\text{m}$ )は圧力の増加により急激に $d \ln C/dp = -7\%/\text{kbar}$ の割合で減少する。この値は他の $\text{KD P}$ 型結晶、例えば $\text{KD P}$ での $-0.7\%/\text{kbar}$ 、 $\text{DKDP}$ での $-1.5\%/\text{kbar}$ <sup>3), 25)</sup>及び $\text{RbDP}$ での $-0.9\%/\text{kbar}$ <sup>5)</sup>と比べて非常に大きい。 $P_c$ 付近の圧力では、降温に従って $\epsilon_r$ に2つのピーク(1つは $T_n$ で他は $T_t$ )が現われる(図7-2参照)。この事実は2つの相転移が存在することを示している。 $T_n$ での

$\epsilon_r$  のピーク値は  $T_t$  でのそれに比べ小さく、 $T_n$  付近での  $\epsilon_r$  の値は  $T_n$  以上よりも  $T_n$  以下の温度で急激に変化する。 $T_t$  付近の  $\epsilon_r$  の値は  $T < T_t$  よりも  $T > T_t$  において急激に変化し、 $T_t$  付近の  $\epsilon_r$  の振舞は  $P_c$  以下の圧力での  $T_c$  付近のそれに類似している。 $dT_t/dp$  の値は非常に大きな負値をもつ。 $P_c$  以上の圧力領域では、降温に従って  $T_n$  で  $\epsilon_r$  のピークが現われる。 $T_n$  以上の温度では  $\epsilon_r$  はキュリー・ワイスの法則に従う。 $P_c$  以下での  $dC/dp < 0$  に対して  $P_c$  以上では  $dC/dp > 0$  で  $P = 4 \text{ kbar}$  のとき  $C = 4.16 \times 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{F}/\text{m}$  及び  $P = 4.5 \text{ kbar}$  のとき  $C = 4.43 \times 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{F}/\text{m}$  である。 $T_n$  での  $\epsilon_r$  のピーク値は圧力の増加に伴い減少する。この  $\epsilon_r$  の減少は  $T_n$  と特性温度  $T_{n0}$  ( $1/\epsilon_r = 0$  の温度) との差 ( $T_n - T_{n0}$ ) が圧力増加に伴い増大することに由来する。 $T_n$  は圧力に伴い  $dT_n/dp = -6.7^\circ\text{C}/\text{kbar}$  の割合で減少する。 $T_n$  付近での  $1/\epsilon_r$  の  $T$  に対する変化は  $T_n$  で不連続の傾向を示すので、相転移は 1 次相転移であるかも知れない。

$P = 2 \text{ kbar} < P_c \cdot T = -152.0^\circ\text{C} < T_c$  における周波数  $60 \text{ Hz}$  ・電界  $1.35 \text{ kV}/\text{cm}$  での分極の履歴曲線を図 7-3 に示す。このことから  $P < P_c \cdot T < T_c$  の相は強誘電相であることを確めた。この履歴曲線から得られる種々の圧力下での自発分極  $P_s$  の温度依存性を図 7-4 に示す。降温に従い  $P_s$  は  $T_c$  付近で急激に増大し、 $-200^\circ\text{C}$  の低温でも僅かに増加の傾向を示す。 $P_s$  の値は圧力の増加に伴い  $d \ln P_s / dp = -6\% / \text{kbar}$  の割合で減少し、他の  $KDP$  型結晶  $KDP$ <sup>3,24)</sup> 及び  $RbDP$ <sup>5)</sup> について

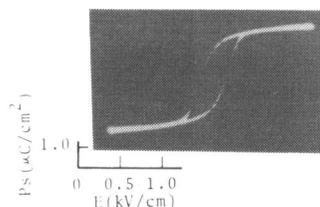


図 7-3,  $P = 2 \text{ kbar} \cdot T = -152^\circ\text{C}$  での  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  の b 軸に沿う分極の履歴曲線

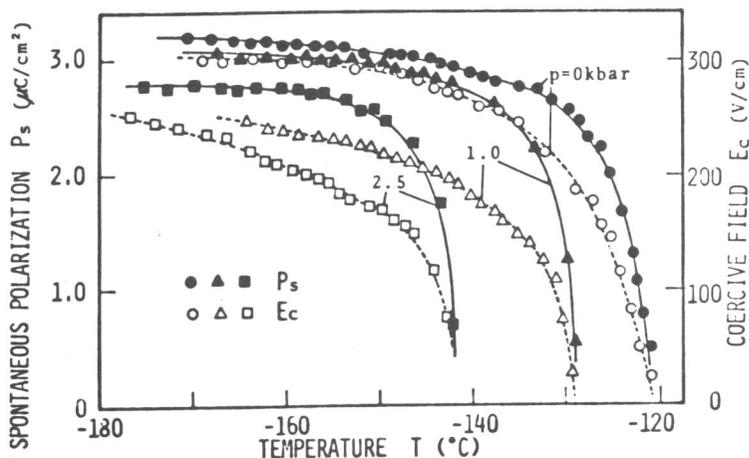


図 7-4, 種々の圧力下での  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  の自発分極  $P_s$  及び抗電界  $E_c$  の温度依存性

の約 $-1.6\%/kbar$ と比較して非常に大きい。抗電界 $E_c$ は降温に従い、 $T_c$ 付近で急激に増大し、その後徐々に増加する。圧力に伴う $E_c$ の変化は $P_s$ の場合と同様の傾向を示す。

$P_c$ 以上の圧力領域では反強誘電体の特徴である分極の二重履歴曲線を図7-5に示すように観測した。昇温に伴い、二重履歴曲線のループの面積と高さは小さくなり、転移温度 $T_n$ を通過すると消え、 $P-E$ 関係は直線となる。ここで反強誘電相から強誘電相へ強制転移させる臨界電界 $E_{cri}$ はループの中心の電界(図7-6(a)参照)として例えば $P=3.7\text{ kbar}$ 、 $T-T_n=8^\circ\text{C}$ のとき $E_{cri}=0.42\text{ kV/cm}$ と算定される。この値はこれまで知られている水素結合反強誘電体ADP(電界による強誘電相への強制転移は観測されていない)<sup>25)</sup>やCFT( $T_n-T\approx 3^\circ\text{C}$ で

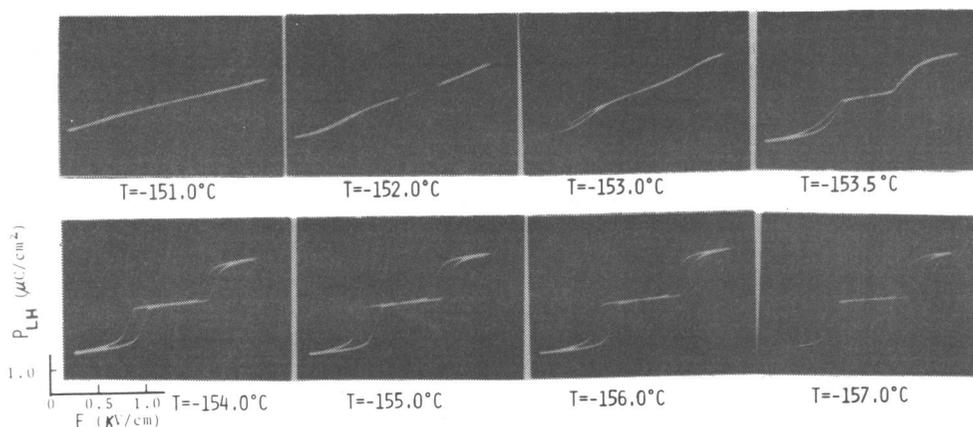


図7-5,  $P=3.7\text{ kbar}$ での種々の温度における $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ の分極の二重履歴曲線

$E_{cri}=10\text{ kV/cm}$ )<sup>26)</sup>に比べて非常に小さいことが注目される。分極の二重履歴曲線のループの高さを $P_{LH}$ とする(図7-6(a)参照)と、 $P_{LH}$ の値は副格子の自発分極の大ききの2倍に相当する。<sup>26)</sup>種々の圧力下での $P_{LH}$ 及び $E_{cri}$ の温度依存性を図7-6(a)及び(b)に示す。降温に伴い $P_{LH}$ の値は $T_n$ 付近で急激に増大し、飽和の傾向を示し、圧力の増加に伴い $d\ln P_{LH}/dp \approx -1\%/kbar$ の割合で減少する。 $E_{cri}$ の値は $T_n$ 付近で不連続的に増大し、飽和の傾向を示し、その圧力依存性は $P_{LH}$ の場合に比べて極めて著しい。図7-7には一定圧力( $P=3.4\text{ kbar}$ )下における降温に伴う反強誘電相から強誘電相への $P-E$ 関係を示す。分極の履歴曲線は二重から一重に急激に変わり、外部電界が零での $P_s$ の値は転移温度 $T_t$ で零から不連続的に有限値に変わる。この事は $T_t$ での反強誘電相から強誘電相への転移が1次転移であることを示唆している。

以上の実験結果から $\text{CsDP}$ の圧力-温度相図を図7-8に示すように決定する。常誘電相・強誘電相・反強誘電相の三重点は $P=3.3\text{ kbar}$ ・ $T=-148.5^\circ\text{C}$ に存在することが判る。

次に重水置換した $\text{DCsDP}$ の誘電特性について述べる。図7-9に種々の圧力下での $\text{DCsDP}$

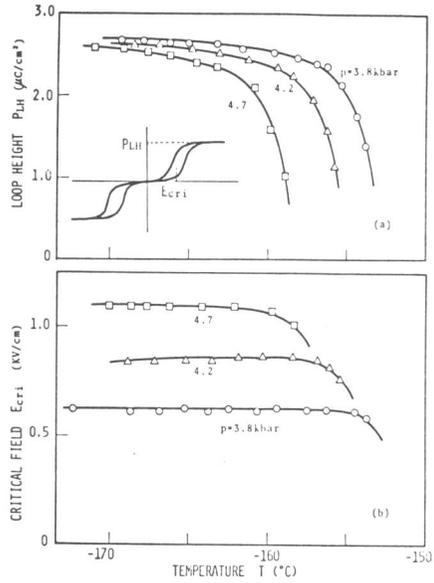


図7-6、種々の圧力下でのCsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の分極の二重履歴曲線についての(a)ループの高さP<sub>LH</sub>及び(b)臨界電界E<sub>crit</sub>の温度依存性

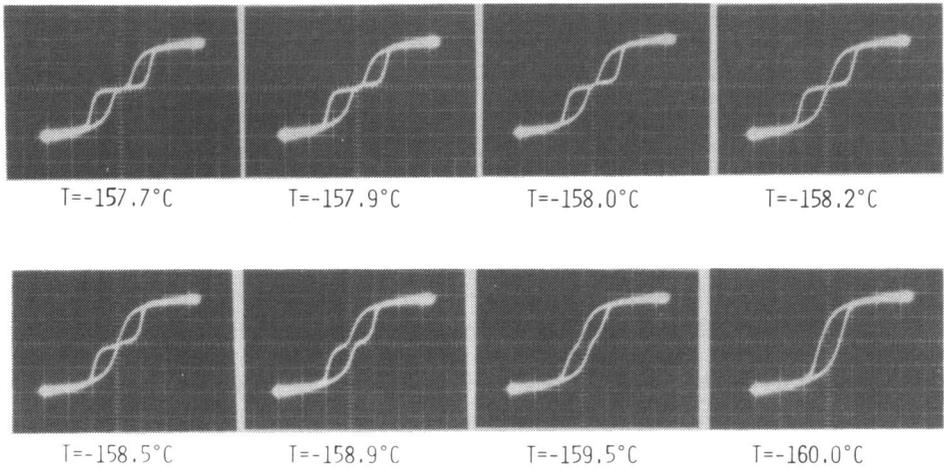


図7-7、一定圧力(P = 3.4 kbar)下でのCsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の反強誘電相から強誘電相への分極の履歴曲線

の  $\epsilon_r - T$  特性を示す。  $\epsilon_r$  への圧力効果は著しいことがわかる。 DCsDP の三重点の圧力を  $P_{cd}$  とすると、  $P_{cd}$  以下の圧力領域では降温に伴い  $T_{cd}$  近くで  $\epsilon_r$  は急激に増大し、  $T_{cd}$  以上の常誘電相ではキュリー・ワイスの法則に従う。 常圧での  $\epsilon_r - T$  特性は既に Levstik 氏らにより報告されたものとはほぼ同様であるが、  $T_{cd}$  での  $\epsilon_r$  の最大値 ( $\epsilon_{rmax}$ ) は彼らの値よりも約 1 桁大きい。 圧力が増加するに伴い、  $T_{cd}$  は  $dT_{cd}/dp = -8.5^\circ\text{C}/\text{kbar}$  で線形に減少し、  $\epsilon_{rmax}$  の値は CsDP の場合に比べて大きく減少している。 キュリー一定数  $C^d$  の値も圧力に伴い大きく減少し  $P = 3 \text{ kbar}$  のとき  $C^d = 4.57 \times 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{F}/\text{m}$  と  $P = 0 \text{ kbar}$  のときに比べ約 1.25% も減少する。 一方、 Levstik 氏らは常圧で  $T_{cd}$  と  $T_{co}^d$  との差  $\Delta T^d = T_{cd} - T_{co}^d = 11^\circ\text{C}$  から転移が 1 次転移であることを示唆した。 筆者らのデー

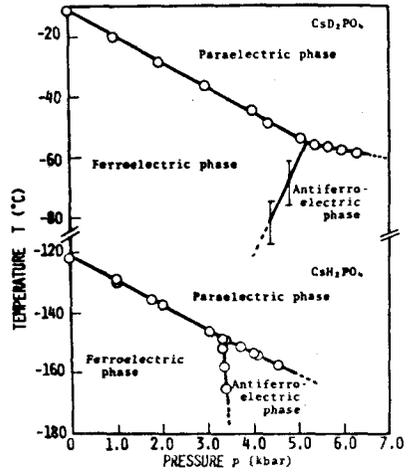


図 7-8,  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  及び  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$  の圧力-温度相図

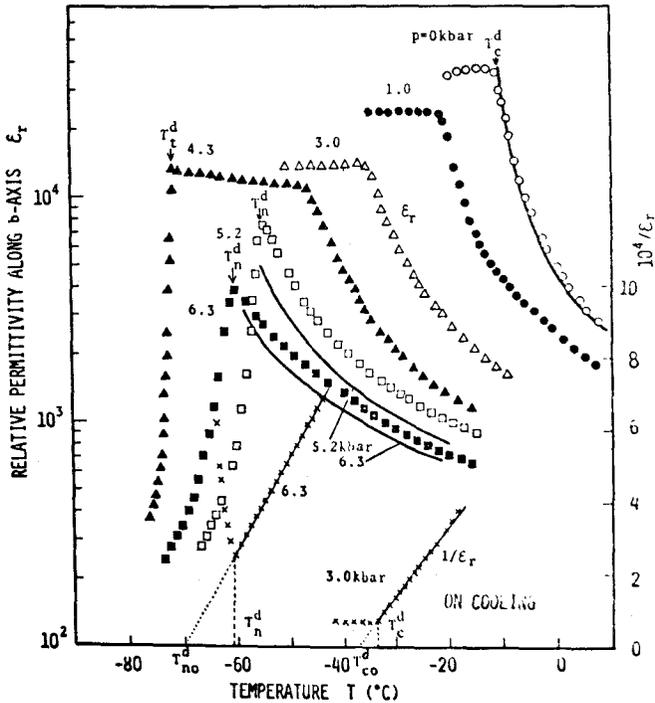


図 7-9, 種々の圧力下での  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$  の b 軸方向に沿う  $\epsilon_r$  の温度依存性

タからは  $\Delta T^d = 2.8^\circ\text{C}$  となる。 $\epsilon_{r\text{max}}$  の圧力に伴う減少はこの  $\Delta T^d$  の圧力に伴う増大と  $C^d$  の減少に由来している。 $P_c^d$  付近の圧力領域では、降温に伴い、 $T_c^d$  以下の温度 ( $T_t^d$ ) で  $\epsilon_r$  の急激な減少が観測され、相転移が存在する。圧力の増加に伴い、 $T_t^d$  は  $dT_t^d/dp \approx 3.5^\circ\text{C}/\text{kbar}$  の割合で増大し、 $T_t^d$  での  $\epsilon_r$  の値は減少する。さらに圧力を増大すると  $P_c^d$  で  $T_t^d$  は  $T_c^d$  と一致する (三重重点;  $P_c^d = 5.2\text{ kbar}$ ,  $T_c^d = -55.2^\circ\text{C}$ )。  $P_c^d$  以上の圧力領域では、降温に伴い  $\epsilon_r$  は増大し、 $T_n^d$  で鋭いピークを示し、その後急激に減少していき小さな  $\epsilon_r$  の値となる。このような  $\epsilon_r$  の振舞は  $T_n^d$  以下の相が反強誘電相である可能性<sup>10, 27)</sup>を示している。圧力の増加に伴い、 $T_n^d$  は  $dT_n^d/dp = -2.5^\circ\text{C}/\text{kbar}$  で減少し、 $T_n^d$  での  $\epsilon_r$  の値も減少している。 $T_n^d$  以上の高温相では、 $\epsilon_r$  はキュリー・ワイスの法則に従い、キュリー一定数  $C^d$  は圧力に伴い  $P = 5.2\text{ kbar}$  で  $C^d = 4.24 \times 10^{-7}\text{ K}\cdot\text{F}/\text{m}$  及び  $P = 6.3\text{ kbar}$  で  $C^d = 3.81 \times 10^{-7}\text{ K}\cdot\text{F}/\text{m}$  と減少する。これは  $C_sDP$  についての  $P > P_c$  での対応する領域における  $dC/dp > 0$  とは逆である。

$P = 3\text{ kbar} < P_c^d$ 、 $T = -58.5^\circ\text{C} < T_c^d$  において  $DC_sDP$  の分極の履歴曲線を図 7-10 に示すように観測した。このことから  $P < P_c^d$ 、 $T_t^d < T < T_c^d$  の相を強誘電相と確認した。種々の圧力下での  $P_s$  の温度依存性を図 7-11 に示す。降温に伴い  $P_s$  の値は  $T_c^d$  付近で急激に、その後徐々に増大し、約  $-200^\circ\text{C}$  の低温でも僅かに増大する。抗電界  $E_c$  の値も  $P_s$  と同様、降温に伴い図 7-11 のように増大する。圧力の増加に伴い  $P_s$  の値は  $d \ln P_s / dp \approx -4\%/\text{kbar}$  の割合で減少する。

$P_c^d$  以上の圧力において図 7-12 に示すように分極の二重履歴曲線を観測し、 $\epsilon_r - T$  特性か

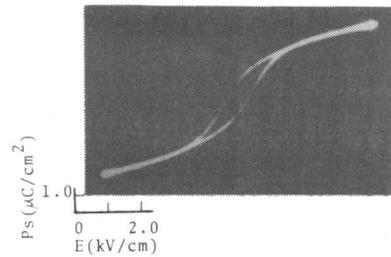


図 7-10,  $p = 3\text{ kbar}$ 、 $T = -58.5^\circ\text{C}$  での  $C_sD_2PO_4$  の b 軸に沿う分極の履歴曲線

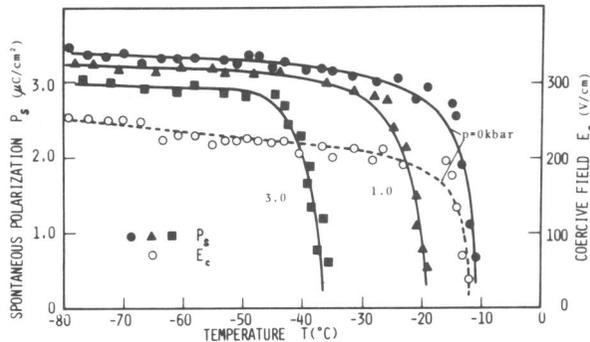


図 7-11, 種々の圧力下での  $C_sD_2PO_4$  の自発分極  $P_s$  及び抗電界  $E_c$  の温度依存性

ら予測したように  $p > p_c^d \cdot T < T_n^d$  の圧力誘起相は反強誘電相であることを確めた。分極の二重履歴曲線から種々の圧力下でのループの高さ  $P_{LH}$  及び臨界電界  $E_{cr i}$  の温度依存性を図 7-1 3(a)及び(b)に示す。 $P_{LH}$ 及び  $E_{cr i}$  の温度あるいは圧力依存性は  $CsDP$  の場合と同様である。図 7-1 3 から  $d \ln P_{LH} / dp \approx 1 \%/kbar$  であり、また  $E_{cr i}$  の値は小さく、更に  $E_{cr i}$  への圧力効果は著しいことが判る。また強誘電相と反強誘電相との相境界での  $P-E$  関係は  $CsDP$  の場合(図 7-7 参照)と同様である。 $T_t^d$  の大きな熱履歴と考え併せて  $T_t^d$  の相転移は 1 次相転移であろう。<sup>19)</sup>

以上の実測結果から  $DCsDP$  の圧力-温度相図を描くと図 7-8 に示すようになり、転移温度 ( $T_c^d, T_n^d, T_t^d$ ) の圧力依存性については下司氏<sup>21)</sup>らの報告した値とほぼ一致している。

上述のように種々の圧力下での  $DCsDP$  の誘電特性は  $CsDP$  のそれと定性的には類似している。以下では  $CsDP$  ( $DCsDP$  を含む) 結晶と他の  $KDP$  型結晶との物理的性質の顕著な差異を明らかにし(表 7-1 参照), その相転移機構について検討する。(I) まず  $CsDP$  及び  $DCsDP$  では小さな臨界圧力 ( $CsDP$  については 3.3 kbar,  $DCsDP$  については 5.2 kbar) により常誘電相  $\leftrightarrow$  強誘電相転移から常誘電相  $\leftrightarrow$  反強誘電相転移へ相転移の質的変化が引き起こされる(すなわち, 小さな圧力により分極間の配列は平行から反平行に移る)。しかし他の  $KDP$  型結晶では圧力によるこのような相転移の質的変化は観測されていない。<sup>2~6)</sup> (II) 更に  $CsDP, DCsDP$  結晶での圧力誘起反強誘電相において, 分極間の反平行配列を平行配列に変える臨界電界は前述したように水素結合反極性  $ADP$  や反強誘電体  $CF T$  のそれに比べて非常に小さい。<sup>3, 24)</sup> (III)  $CsDP$  及び  $DCsDP$  結晶でのキュリー一定数や自発分極への圧力効果は  $KDP, DKDP$ <sup>3, 23)</sup> 及び  $RbDP$ <sup>5)</sup> 等の場合に比べ非常に大きい(表 7-1 参照)。更に  $\epsilon_r$  への電界効果も  $KDP$  に比べてかなり大きい<sup>13)</sup>ことが知られている。上記の(I), (II), 及び(III)の事実は

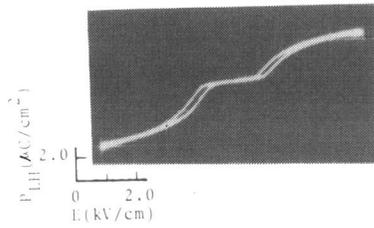


図 7-1 2,  $P = 5.7 \text{ kbar} \cdot T = -80^\circ\text{C}$  での  $CsD_2PO_4$  の b 軸に沿う分極の二重履歴曲線

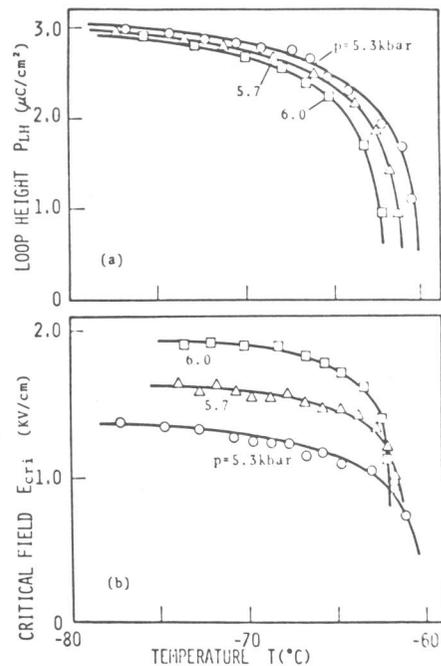


図 7-1 3, 種々の圧力下での  $CsD_2PO_4$  の分極の二重履歴曲線の(a)  $P_{LH}$  及び(b)  $E_{cr i}$  の温度依存性<sup>2~6)</sup>

表7-1, CsDP及びDCsDPの常誘電相↔強誘電相転移と常誘電相↔反強誘電相転移  
 に関する転移温度 $T_t$ ,  $dT_t/dp$ ,  $dC/dp$ ,  $dPs/dp$ 及び $dP_{LH}/dp$ .  
 (KDP, DKDP及びRDPとも比較して示されている)

	Paraelectric-ferroelectric transition				Paraelectric-antiferroelectric transition			
	$T_c^{(d)}$	$dT_c^{(d)}/dp$	$d \ln C^{(d)}/dp$	$d \ln Ps/dp$	$T_n^{(d)}$	$dT_n^{(d)}/dp$	$dC^{(d)}/dp$	$d \ln P_{LH}/dp$
	(K)	(%/kbar)	(%/kbar)	(%/kbar)	(K)	(%/kbar)		(%/kbar)
CDP	153	-8.5 (-5.5)	-7	-6 <sup>a</sup>	125 (at $p_c$ )	-6.7 (-5.4)	$dC/dp > 0$ $C=4.16U^b$ at 4kbar $4.43U^b$ at 4.5kbar	-1 <sup>a</sup>
DCDP	262	-8.5 (-3.2)	-4	-4 <sup>a</sup>	218 (at $p_c^d$ )	-2.5 (-1.2)	$dC^d/dp < 0$ $C^d=4.24U^b$ at 5.2kbar $3.81U^b$ at 6.3kbar	-1 <sup>a</sup>
KDP <sup>c</sup>	122	-4.6 (-3.8)	-0.7	-1.55 <sup>d</sup>				
DKDP <sup>c</sup>	220	-2.5 (-1.1)	-1.5 <sup>e</sup>	-0.8				
RDP <sup>f</sup>	141	-6.2 (-4.4)	-0.9	-1.59				

<sup>a</sup>The value is estimated at  $T \ll T_c^{(d)}$  or  $n$ .

<sup>b</sup> $U=10^{-7}$  KF/m.

<sup>c</sup>Reference 3.

<sup>d</sup>Reference 24.

<sup>e</sup>Reference 23.

<sup>f</sup>Reference 5.

CsDP及びDCsDP結晶における分極間の相関が非常に弱いことを示している。一方, CsDP及びKDPの中性子散乱の研究<sup>7, 8, 9)</sup>によれば次の事実が明らかにされている。即ち(i) CsDPについては2種類の水素結合のうち, 強誘電的b軸に沿うジグザグ鎖状水素結合上の陽子の秩序化のみが相転移と関係しており(図7-1参照), CsDPはこの鎖状水素結合の秩序化によって特徴づけられる1次元的性質を有する。さらにこの水素結合の秩序化によりトリガーされた他の重い原子の鎖に沿う原子変位に基づいて強誘電的分極が生じていることが示唆されている。(ii) KDPについては常誘電相から強誘電相への転移は分極の揺らぎに基づく強い3次元的強誘電的相関から生じている。以上の状況から判断して, CsDP及びDCsDPの常誘電相から強誘電相への転移はb軸に沿う鎖間での分極の弱い強誘電的相関から生じている。従って小さな圧力により誘起された反強誘電性はb軸に沿うジグザグ鎖状水素結合の秩序化によって特徴づけられるCsDPの1次元的性質に基づくものと推察する。<sup>10, 11)</sup>それ故, CsDP及びDCsDPではb軸に沿った分極の最隣接鎖間での配列は強誘電相では平行であり, 反強誘電相では反平行であると提案する(予測される双極子配列を図7-1に併せて示す)。

CsDPの常誘電相↔強誘電相転移温度 $T_c$ 及び常誘電相↔反強誘電相転移温度 $T_n$ は重水置換により大きく上昇する。即ち $T_c^d(p=0)/T_c(p=0)=1.72$ 及び $T_n^d(p=p_c^d)/T_n(p=p_c)=1.71$ である。そしてこれらの転移温度は圧力増加に伴い,  $d \ln T_c/dp = -5.5\%/kbar$ 及び $d \ln T_n/dp = -5.4\%/kbar$ の割合で減少する。転移温度に関するこれらの値は他のKDP型強誘電体及び反強誘電体についてのそれらの値と同程度である<sup>2, 3)</sup>(表7

一1参照)。これらの事実からCsDP結晶はKDP型水素結合強誘電体に属することが判る。ここではCsDPの相転移の微視的機構としてKDP型強誘電体での陽子のトンネルモデル<sup>2,28~31)</sup>を採用し、CsDPの誘電的性質をKDP型結晶についての擬イジング・スピン模型<sup>33,34)</sup>を利用して説明することを試みる。

まず常誘電相↔強誘電相転移については、トンネルモデル<sup>33,34)</sup>に従うと平均場近似では強誘電的相転移温度 $T_c$ は(1-1)式で示される。(1-1)式から重水置換により、トンネル積分 $\Gamma$ の値が大きくなり変わり、 $T_c$ の大きな同位元素効果が期待される。誘電率の温度依存性は常誘電相において次式で示される。

$$\epsilon_0(\epsilon_r - 1) = 4N\mu^2 \tanh(\Gamma/2kT) / [2\Gamma - J \tanh(\Gamma/2kT)] \quad (7-1)$$

ここで上記の記号についてはこれまでと同様である。 $T_c$ の回りでの(7-1)式の展開によりキュリー一定数は

$$C = 16N\mu^2 k T_c^2 / (J^2 - 4\Gamma^2) \quad (7-2)$$

となる。また自発分極 $P_s$ は次式で示される。

$$P_s = 2N\mu \langle S^z \rangle \quad (7-3)$$

ここで $\langle S^z \rangle$ はスピン $\frac{1}{2}$ のパウリのスピン行列のZ成分の期待値で陽子の秩序化をあらわす。常誘電相では $\langle S^z \rangle = 0$ 。従って $P_s = 0$ 。 $T < T_c$ でも擬スピンは有限なトンネル確率のため完全には整列しなく、自発分極は次式で示される。

$$P_s = N\mu (1 - 4\Gamma^2/J^2)^{1/2} \quad (7-4)$$

ここでモデルの重要なパラメータである水素結合間の相互作用定数 $J$ 及びトンネル積分 $\Gamma$ を第5章の場合と同様の方法で評価する。(1-1)式から $\Gamma^d/kT_c^d < 1$ の関係及び実測値 $T_c^d = 262\text{K}$ を用いて $J^d/k = 1048\text{K}$ と算定する。更に $J$ は長距離力によって支配され $J \propto \mu^2$ の関係から $(J^d/J)^{1/2} \approx P_s^d/P_s$ の関係が近似的に成立することが知られている。<sup>35)</sup>従って本実験での $P_s^d$ 及び $P_s$ の77Kまでの実測値から外挿される比の値 $P_s^d/P_s \approx 1.2$ を用いて $J/k = 728\text{K}$ と算定する。更に $T_c = 153\text{K}$ から(1-1)式より $\Gamma/k = 235\text{K}$ と評価する。この値はKDPでの248K<sup>24)</sup>及びRbDPでの233K<sup>36)</sup>と同程度である。一方、 $\Gamma$ の圧力依存性を(1-1)式から $T_c(p)$ 及び $T_c^d(p)$ を用いて評価する。まず $J^d(p)$ は $T_c^d(p)$ から $d \ln J^d / dp = 4k d \ln T_c^d / dp = -3.2\%/kbar$ と求まり、さらに $J(p)$ は良く用いられる仮定( $d \ln J / dp$ は重水置換にはあまり依存しない)<sup>5)</sup>を適用して $d \ln J / dp \approx d \ln J^d / dp$ となる。従って常圧での $\Gamma$ の値、上記の $J(p)$ 及び実測値 $T_c(p)$ を用いて(1-1)式から図7-2の挿入図のように $\Gamma(p)$ を評価することができ、圧力に伴い $\Gamma$ は増大している。

次に $T < T_c$ の強誘電相では平均場近似はあまり成立しないこと<sup>31)</sup>が知られているので $T > T_c$ での常誘電相における誘電率について検討する。(7-1)式は $T_c$ 近傍でキュリー・ワイスの法則が成立することを示しており、キュリー一定数 $C$ は(7-2)式によって与えられる。双極子モーメント $\mu$ は(7-2)式から $P = 1\text{bar}$ での実測値 $C = 3.98 \times 10^{-7} \text{K} \cdot \text{F}/\text{m}$ 及び上記の

モデル・パラメータの値を用いると  $\mu = 2.3 \times 10^{-23} \mu\text{C} \cdot \text{m}$  と見積られる。ここで  $N$  は  $\text{CsDP}$  及び  $\text{DCsDP}$  では 2 種類の水素結合のうち 1 種類のみが相転移に関係しているの<sup>8, 9)</sup>、密度  $\rho = 3.2$ <sup>17)</sup> を用いて  $N = 8.4 \times 10^{27} / \text{m}^3$  と求まる。 $\text{CsDP}$  及び  $\text{DCsDP}$  についての圧縮率  $\kappa$  は<sup>23, 37)</sup> 実測されていないので他の  $\text{KDP}$  型結晶 ( $\text{KDP}$ ,  $\text{DKDP}$  及び  $\text{RbDP}$ ) についての<sup>23, 37)</sup> 実測値  $\kappa \approx -0.35\% / \text{kbar}$  を適用する。さらに双極子モーメントの圧力依存性は  $T \ll T_c$  での  $\text{CsDP}$  についての<sup>23, 37)</sup> 実測値  $d \ln P_s / dp \approx -6\% / \text{kbar}$  及び  $P_s = N\mu$  の関係から評価できる。上記のモデル・パラメータの値を (7-2) 式に代入して  $p = 3 \text{ kbar}$  でのキュリー定数を  $C = 3.09 \times 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{F} / \text{m}$  と算定する。この値は実測値  $C = 3.14 \times 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{F} / \text{m}$  の値と良く一致している。(7-1) 式を用いて種々の圧力下で計算した常誘電相での  $\epsilon_r - T$  曲線を図 7-2 の実線で示す。さらに  $C^d$  の値は (7-2) 式から  $\Gamma^d / k T_c^d \ll 1$  の関係、実測値  $\mu^d / \mu \approx 1.2$  及び実測値  $d \ln P_s^d / dp \approx -4\% / \text{kbar}$  から得られる  $d \ln \mu^d / dp$  の値を用いて、 $P = 1 \text{ bar}$  のとき  $C^d = 4.74 \times 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{F} / \text{m}$  及び  $P = 1 \text{ kbar}$  のとき  $C^d = 4.36 \times 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{F} / \text{m}$  と算定できる。これらの計算値は実測値 ( $P = 1 \text{ bar}$  のとき  $C^d = 5.22 \times 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{F} / \text{m}$  及び  $P = 1 \text{ kbar}$  のとき  $C^d = 4.87 \times 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{F} / \text{m}$ ) とほぼ一致している。

圧力誘起反強誘電相での分極の配列は前述の実験結果に対する議論から明らかにしたように  $b$  軸に沿う水素結合の鎖内では分極が強誘電的に並び最隣接鎖間では分極が反強誘電的に並ぶと考えられる。従って 2 つの副格子 (鎖 1 及びその最隣接鎖 2) を形成する (図 7-1 参照)。従って今、鎖 1 及びその最隣接鎖 2 について考えると、系のハミルトニアン<sup>33)</sup> の擬スピン間の相互作用の項  $H_J$  は次のように与えられる。

$$H_J = -\frac{1}{2} \sum_{ij} [K_{ij} (S_{i1}^z S_{j1}^z + S_{i2}^z S_{j2}^z) + L_{ij} S_{i1}^z S_{j2}^z] \quad (7-5)$$

ここでインデックス 1, 2 は 2 つの副格子に対応づけられる。 $K_{ij}$  は与えられた鎖内での擬スピンの、また  $L_{ij}$  は最隣接鎖間での擬スピンの有効相互作用定数である。<sup>33, 34)</sup> Blinc 氏らに従って、トンネル積分の項及び外部電界  $E$  の項を考慮して、2 つの副格子の期待値  $\langle S_1^z \rangle$  及び  $\langle S_2^z \rangle$  は平均場近似で次の 2 方程式を解くことにより得られる。

$$\langle S_1^z \rangle = (H_{z1} / 2H_1) \tanh (H_1 / 2kT) \quad (7-6)$$

$$\langle S_2^z \rangle = (H_{z2} / 2H_2) \tanh (H_2 / 2kT) \quad (7-7)$$

ここで  $H_1 = \sqrt{\Gamma^2 + [K \langle S_1^z \rangle + (L/2) \langle S_2^z \rangle + 2\mu E]^2}$ ,  $H_{z1} = K \langle S_1^z \rangle + (L/2) \langle S_2^z \rangle + 2\mu E$ ,  $H_2 = \sqrt{\Gamma^2 + [K \langle S_2^z \rangle + (L/2) \langle S_1^z \rangle + 2\mu E]^2}$  及び  $H_{z2} = K \langle S_2^z \rangle + (L/2) \langle S_1^z \rangle + 2\mu E$  である。反強誘電相では、 $\langle S_1^z \rangle = -\langle S_2^z \rangle$  であり、従って反強誘電的相転移温度  $T_n$  は次式によって与えられる。

$$2\Gamma / [K - (L/2)] = \tanh (\Gamma / 2kT_n) \quad (7-8)$$

自発分極Pは次の関係式により与えられる。

$$P = N\mu (\langle S_1^z \rangle + \langle S_2^z \rangle) \quad (7-9)$$

$T_n$ 以上での常誘電相では $\langle S_1^z \rangle = \langle S_2^z \rangle = 0$ であるので誘電率 $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ は $\epsilon_0(\epsilon_r - 1) = dP/dE|_{E=0}$ の関係から次式によって与えられる。

$$\epsilon_0(\epsilon_r - 1) = 4N\mu^2 \tanh(\Gamma/2kT) / [2\Gamma - (K + \frac{L}{2}) \tanh(\Gamma/2kT)] \quad (7-10)$$

(7-10)式の $T_n$ の回りでの展開によりキュリー・ワイスの式は次式で示される。

$$\epsilon(T) = C / (T - T_{no}) \quad \text{及び} \quad C = 16N\mu^2 k T_n^2 / [(K - \frac{L}{2})^2 - 4\Gamma^2] \quad (7-11)$$

$T_n$ での $\epsilon_r$ の値は(7-8)式の $T_n$ を(7-10)式に代入して次式のように示される。

$$\epsilon_0(\epsilon_r - 1) T = T_n = 4N\mu^2 / (-L) \quad (7-12)$$

ここにLの符号は鎖1と鎖2との間の擬スピンの反強誘電的相互作用のために負である。 $1/\epsilon_r = 0$ となる特性温度 $T_{no}$ は(7-10)式から次式のように示される。

$$2\Gamma / (K + \frac{L}{2}) = \tanh(\Gamma/2kT_{no}) \quad (7-13)$$

上記の関係式を用いて常誘電相 $\leftrightarrow$ 反強誘電相転移についての誘電的性質を検討する。まずモデルの重要なパラメータK, L及び $\Gamma$ を評価する。

$C_sDP$ に関して、常誘電相 $\leftrightarrow$ 強誘電相転移から常誘電相 $\leftrightarrow$ 反強誘電相転移への質的变化が $P_c = 3.3 \text{ kbar}$ で起こる。一方、高圧力下でのKD P型結晶における強誘電的状態及び反強誘電的状態の消失についての考察、特に相転移温度の水素結合の長さ依存性( $dT_n/dR$ )に関する議論<sup>4)</sup>から判るように、強誘電相と反強誘電相との相境界においてトンネル積分の大きな不連続的变化は存在しないと考えられる。それ故強誘電相で評価した $P_c$ での $\Gamma/k = 249 \text{ K}$ の値を反強誘電相での $P_c$ における値として適用する。 $P_c$ でのこの $\Gamma$ の値及び $T_n$ と $T_{no}$ の実測値を用いると、パラメータKとLの値は(7-8)式及び(7-13)式から表7-2に示すように評価できる。キュリー定数は(7-11)式からこれらの値を用いて $P_c$ において $C = 3.08 \times 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{F}/\text{m}$ と評価でき、実測値 $C = 3.26 \times 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{F}/\text{m}$ とはほぼ一致している。次に反強誘電相での $\Gamma$ の圧力依存性を評価してみる。 $J_n^d \equiv (K - \frac{1}{2}L)^d$ の圧力依存性は実測値 $T_n^d(P)$ 及び $\Gamma^d/kT_n^d < 1$ <sup>5, 35)</sup>の関係を用いると(7-8)式から算定できる。強誘電相の場合と同様 $J_n \equiv (K - \frac{1}{2}L)$ の値は重水置換に依存するであろうけれども $d \ln J_n / dp$ の値は重水置換に強くは依存しないと仮定すると、 $d \ln J_n / dp \approx d \ln J_n^d / dp = -1.2\%/\text{kbar}$ となる。この $J_n(P)$ 及び実測された $T_n(P)$ を用いて(7-8)式から $\Gamma(P)$ を評価すると、図7-2の挿入図の $P > P_c$ で示すように $\Gamma$ は圧力に伴い増大している。更に $p = 4.0 \text{ kbar}$ 及び $4.5 \text{ kbar}$ における $T_n$ 及び $T_{no}$ の実測値を用いて(7-8)式及び(7-13)式からパラメータK及びLを算定すると表7-2に示すようになる。上記のモデル・パラメータの値を用いて(7-10)

表7-2, 種々の圧力下でのCsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>及びCsD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の反強誘電的転移温度(T<sub>n</sub>)とその特性温度(T<sub>no</sub>)との差(ΔT<sub>n</sub><sup>d</sup>), 強誘電的相互作用定数(K)及び反強誘電的相互作用定数(L)

p (kbar)	CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>			CsD <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		
	3.3 (p <sub>c</sub> )	4.0	4.5	5.2 (p <sub>c</sub> <sup>d</sup> )	5.7	6.3
ΔT <sub>n</sub> or ΔT <sub>n</sub> <sup>d</sup> (K)*	2.1	6.3	10.9	6.5	8.8	10.9
K/k (K)	651.5	639.2	630.8	856.5	846.8	837.2
L/k (K)	4.8	17.3	28.2	26.0	35.3	43.7

$$*\Delta T_n = |T_n - T_{no}| \text{ for CsH}_2\text{PO}_4, \Delta T_n^d = |T_n^d - T_{no}^d| \text{ for CsD}_2\text{PO}_4.$$

式から反強誘電的相転移での $\epsilon_r - T$ 特性を計算すると図7-2の実線で示すようになる。P = 4.0 kbarでのキュリー一定数は(7-11)式から $C = 3.16 \times 10^{-7} \text{K} \cdot \text{F}/\text{m}$ と評価できる。(ここで反強誘電相で実測した $d \ln P_{LH} / dp \approx -1 \%/ \text{kbar}$ の値から見積った $d \ln \mu / dp$ の値を用いた。)このCの値は実測値 $C = 4.16 \times 10^{-7} \text{K} \cdot \text{F}/\text{m}$ より少し小さいけれども、定性的には実測された $dC/dp > 0$ の結果と一致している。DCsDPの場合については条件 $\Gamma^d / k T_n^d \ll 1$ を(7-8)~(7-13)式に適用する。(7-8)式及び(7-13)式から実測値 $T_n^d$ 及び $T_{no}^d$ を用いて種々の圧力下でのK及びLの値を表7-2のように算定した。また(7-10)式から $\epsilon_r - T$ 特性を計算し、図7-9の実線で示した。一方(7-11)式から算定したキュリー一定数(p = 5.2 kbarのとき $C^d = 3.06 \times 10^{-7} \text{K} \cdot \text{F}/\text{m}$ 及びp = 6.3 kbarのとき $C^d = 2.99 \times 10^{-7} \text{K} \cdot \text{F}/\text{m}$ )は実測値(p = 5.2 kbarのとき $4.24 \times 10^{-7} \text{K} \cdot \text{F}/\text{m}$ 及び6.3 kbarのとき $C^d = 3.81 \times 10^{-7} \text{K} \cdot \text{F}/\text{m}$ )に比べて僅かに小さいけれども、実測された $dC^d/dp < 0$ の結果と定性的には一致している。ここで $\epsilon_r$ 及び $C^d$ を計算するために実測した $d \ln P_{LH}^d / dp \approx -1 \%/ \text{kbar}$ から算定した $d \ln \mu^d / dp$ の値を用いた。

表7-2に示すように、圧力の増加に伴い、b軸に沿う鎖内での擬スピン間の強誘電的相互作用定数Kは減少し、最隣接鎖間での擬スピン間の反強誘電的相互作用定数Lは急激に増大している。この事はここで明らかにした実験事実即ち圧力の増加に伴い $P_{LH}$ の値(副格子の自発分極の2倍の大きさに相当する)は減少するのに、臨界電界 $E_{cri}$ は急激に増大することに対応している。それ故、圧力の増加(鎖間の距離が減少する)に伴い、b軸に沿う鎖内での分極の一次元的強誘電的相関が弱くなり、鎖間の双極子相互作用が徐々に強くなる。従って臨界圧力以上の圧力下でその双極子相互作用が優勢となり、鎖間で反平行な双極子の配列が出現するものと推察される。なぜなら前述のように鎖間での分極の相関が非常に弱いので、鎖に沿う分極を簡単に弧立

した双極子として取り扱う<sup>10)</sup>と2つの孤立した双極子の鎖間での反平行配列に対する双極子相互作用エネルギーはその平行配列に対するそれに比べて低い<sup>38)</sup>ことに因る(あるいは単純立方格子について双極子の反平行配列に対する静電エネルギーは最低であることが示されている<sup>39)</sup>)。その後更に圧力増加に伴って、鎖間の分極の反強誘電的相関はますます強くなる。

Peercy氏らにより指摘されたようにモデルの重要なパラメータである $\Gamma$ 及び $J$ は一意的には決定できない<sup>5)</sup>。 $\Gamma$ 及び $J$ の圧力依存性をさらに正確に評価するためには圧力下でのラマン散乱の実験等を行なわねばならない。また1次元鎖状水素結合の陽子の秩序化に伴う双極子相互作用の異方性の度合いが圧力下でどのように変化するかあるいは圧力誘起反強誘電相がどのように生じるのかという微視的な機構を明らかにするためには圧力下でのX線回折及び中性子線散乱の研究を行なわねばならない。

### 7. 2. 3 工学的応用

強誘電体は第1章でも述べたように、その特異な誘電的性質のため重要な電気材料であり、その応用範囲もコンデンサー、同調器、変調器、増幅器、記憶器、変分極器、振動子機器、等と広い<sup>13)</sup>。 $CsDP$ は§7.2.2で明らかにしたように双極子間の弱い相互作用の為誘電率への電界効果は大きく<sup>12)</sup>また反強誘電相での臨界電界は極端に小さい<sup>10, 11)</sup>。前者の性質を利用すると同調器、変調器、変分極器、大電力用振幅制限器<sup>13)</sup>等としてまた後者の性質を利用すると記憶素子やスイッチング素子として $CsDP$ は使われる可能性がある。ここでは応用上重要な問題となる分極反転特性を取り扱う。これまで強誘電体(チタン酸バリウム<sup>40)</sup>、硫酸グリシン<sup>41)</sup>及び硝酸カリウム<sup>42)</sup>等の分極反転特性は広範囲にわたって調べられている。しかし反強誘電体に対する分極反転特性は殆ど調べられていない。その主な理由は双極子の反平行配列を平行配列へ変化させるための臨界電界がこれまで知られている反強誘電体<sup>26, 43)</sup>では非常に大きい為である。しかしながら $CsDP$ 及び $DCsDP$ では反強誘電相での臨界電界が非常に小さく<sup>10, 11)</sup>、小さなパルス印加電界で分極反転電流の観測が可能である<sup>44)</sup>。この小さな臨界電界は反強誘電体の分極の二重履歴曲線(電界に対して分極は3状態を取る)を利用した $CsDP$ のスイッチング素子などへの応用上の可能性を示唆している。特に強誘電体の記憶やスイッチング素子への使用を妨げている主な因子の1つはこれらの物質が強磁性体のような真の抗電界を持たないことである<sup>45)</sup>。強誘電体における分極反転機構は低電界領域での分域の核形成過程と高電界領域での分域壁の移動過程によって支配されている<sup>39, 40)</sup>。一方、反強誘電体は反平行方向に分極した副格子から成り立っているので反強誘電体結晶は全体としては正味の分極をもたない<sup>46)</sup>。従って反強誘電体においては巨視的分極に基づく分域構造は形成されない<sup>47, 48)</sup>。この事実は反強誘電体におけるスイッチング機構が強誘電体におけるそれと質的に異なることを示唆している。ここではまず反強誘電相における分極反転電流波形を示し、分極反転電流を特徴づける反転時間や反転電流の最大値の電界依存性を実験的に明らかにする<sup>44)</sup>。

分極反転電流波形は試料の電極に直列に接続した抵抗を通して流れる電流 $i_s$ を縦軸に、時間

軸  $t$  を横軸にしてオシロスコープ上で観測できる。この場合、結晶に印加される方形波パルスの立ち上り時間は試料の分極反転時間に比較して遙かに短く（約  $0.02\mu\text{sec}$ ）またパルス幅は分極反転時間より遙かに長い（ $20\text{msec}$ ）パルスを用いた。

CsDPの反強誘電相における  $p = 4\text{kbar} \cdot T = -170^\circ\text{C}$  で観測した時間に対する分極反転電流波形を図7-14に示す。図の上部の曲線は印加パルス電圧波形の立ち上り部分に応答した分極反転電流波形（双極子の反平行配列が平行配列に移る時）であり、強誘電体に対して観測されているベル形<sup>40, 41</sup>の分極反転電流波形と同様である。それ故、この場合も電流波形を特徴づける量はスイッチング時間（ $t_s$ ：電流の極大値  $i_{\text{max}}$  の10%まで電流が減少するのに要する時間として算定される）と極大電流値  $i_{\text{max}}$  である。図の下部の曲線は印加パルス電圧波形の立ち下り部分に

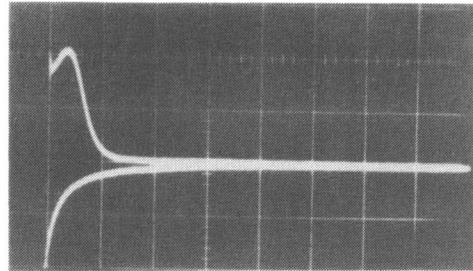


図7-14,  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  の  $b$  軸方向に沿う反強誘電相（ $p = 4\text{kbar} \cdot T = -170^\circ\text{C}$ ）での分極反転電流波形； $E = 0.61\text{kV/cm}$ ，縦軸： $0.5\text{mA/div}$ ，横軸： $50\mu\text{sec/div}$

分極反転電流波形（双極子の平行配列が反平行配列にもどる時）であり、印加電界を除くと、もとに自己復帰することを示している。この場合の電流波形には電流の極大値は見られない。DCsDPに対する分極反転電流波形はCsDPの場合と同様である。図7-14の上部曲線から得られるスイッチング時間の逆数（ $t_s^{-1}$ ）及び極大電流値（ $i_{\text{max}}$ ）の電界依存性をCsDPについては図7-15(a), (b)にまたDCsDPについては図7-16(a), (b)にそれぞれ示す。図7-15(a)及び16(a)から  $t_s$  は電界が増加する程また温度が上昇する程短くなることが判る。図7-15(b)及び16(b)から  $i_{\text{max}}$  の値は電界が増加する程また温度が上昇する程大きくなることが判る。臨界電界はDCsDPに比べCsDPの方が小さい。また60Hzの交流電界印加による分極の二重履歴曲線の観測から得られる臨界電界と比較すると（図7-6(b)及び7-13(b)参照）パルス電界印加から得られる臨界電界の方が小さい。また図7-15及び16から  $t_s^{-1}$  と  $i_{\text{max}}$  は同じ電界依存性を示すことが判る。この事実は強誘電体の場合にも観測されており次の様に説明される。<sup>40, 41</sup> 即ち反転される電荷量  $Q$  は印加電界に関係なく一定であり、 $Q = 2P \cdot A = k t_s \cdot i_{\text{max}}$ （ $k$  は比例定数、 $P$  は反転される分極の大きさ及び  $A$  は電極面積である）である。従って  $t_s^{-1}$  と  $i_{\text{max}}$  は同じ電界依存性を示すことになる。 $t_s^{-1}$  及び  $i_{\text{max}}$  の電界依存性は図7-15及び16から判るように低電界領域と高電界領域で異っている。高電界領域では  $t_s^{-1}$  及び  $i_{\text{max}}$  は電界  $E$  に線形に比例し、 $t_s^{-1}$  あるいは  $i_{\text{max}} \propto (E - E')$ （ $E'$  は  $t_s^{-1}$  あるいは  $i_{\text{max}}$  の外挿直線と  $E$  軸との交点の値である、図7-15及び16の(b)参照）の関係によって示される。低電界領域では線形関係からずれ、図7-17から判るように近似的に  $\log i_{\text{max}} \propto$

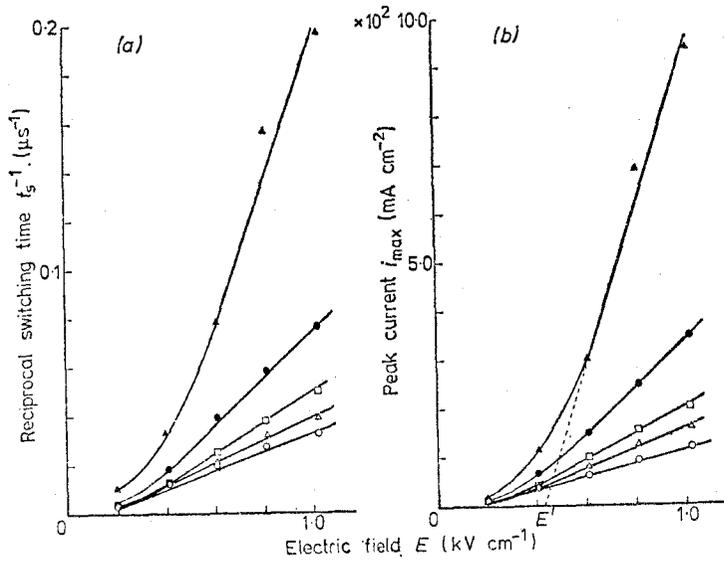


図7-15,  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  についての(a)スイッチング時間の逆数 ( $t_s^{-1}$ ) 及び(b)極大電流値 ( $i_{\max}$ ) の電界特性。  $p=4 \text{ kbar}$ ,  $T(^{\circ}\text{C})$ :  $\circ$ -170,  $\triangle$ -166,  $\square$ -162,  $\bullet$ -158,  $\blacktriangle$ -156。

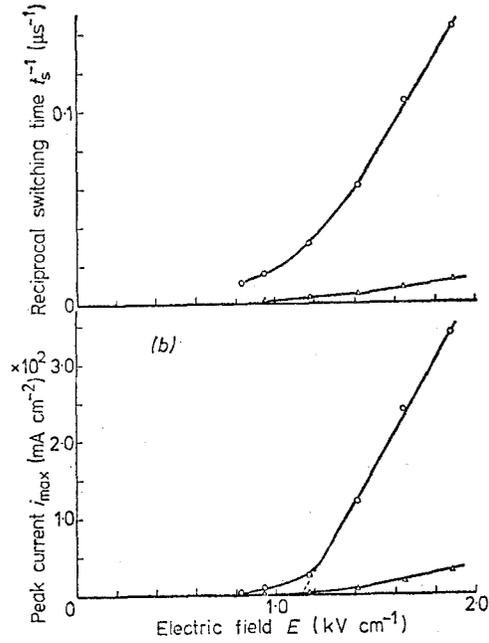


図7-16,  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$  についての(a)  $t_s^{-1}$  及び(b)  $i_{\max}$  の電界特性。  $\circ$   $T=-69^{\circ}\text{C}$ ,  $p=6.1 \text{ kbar}$ ;  $\triangle$   $T=-79.5^{\circ}\text{C}$ ,  $p=5.5 \text{ kbar}$ 。

$1/E$ の関係によって示される。この事実から高電界領域と低電界領域とでは分極反転機構が異なっていることが判る。2つの電界領域での  $t_s^{-1}$  及び  $i_{max}$  のこのような振舞は強誘電体においても観測されている。<sup>40, 41)</sup> 分極の二重履歴曲線の観測から判るように臨界電界以上の電界が反強誘電体に印加されると双極子の配列は反平行から平行に変化し、正味の分極が現われる。一旦、分極による分域構造が形成されると強誘電体に対するスイッチング機構<sup>40, 41)</sup> が反強誘電体の場合にも適用されるかもしれない。しかしながら電界印加の下での分域構造の観察なしには分極反転機構を厳密に論ずることはできない。

上記のように反強誘電相における分極反転特性から僅か  $1\text{ kV/cm}$  (厚さ  $0.1\text{ mm}$  の試料なら  $10\text{ V}$  の電圧印加で  $1\text{ kV/cm}$  となる) 程度の低電界でスイッチング時間は数~数十  $\mu\text{ sec}$  のオーダーと短くまた反転電荷量も数  $\mu\text{ C/cm}^2$  のオーダーと大きいことが判り、 $\text{CsDP}$  は十分利用価値があると考えられる。特に反強誘電体の場合、強誘電体と異なり次のよう

なスイッチング素子等への応用上の利点が存在する。即ち (A) 格子内での双極子の反平行配列を平行配列へ移すためには小さな有限の電界 (閾値、臨界電界  $E_{cri}$ ) を必要とする。(B) 印加電界を除くともとの状態に自己復帰できる。(C) 分極の二重履歴曲線から判るように印加電界に対して3つの状態 ( $E_{cri}$  より大きな電界域では電荷は  $+Q$ ,  $|E_{cri}|$  より小さな電界域では  $Q=0$ ,  $-E_{cri}$  より小さな電界域では  $-Q$ ) が存在する。このことは強誘電体の場合の“オン”か“オフ”の2つの状態に比べ情報量が1つ多いことになる。一方  $\text{CsDP}$  の強誘電相における常圧・ $T = -136^\circ\text{C}$  での移動度  $\mu$  は  $\mu \approx 2.5\text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \text{V}$  と評価され、このような低温にもかかわらず  $\mu$  の値は  $\text{BaTiO}_3$  の場合の室温での  $\mu \approx 2.5\text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \text{V}$  の値<sup>40)</sup> に匹敵している。今後  $\text{CsDP}$  をスイッチング素子等として実用化するまでには高压相 (図7-8参照) をいかに常圧までクエンチするか等まだ多くの問題が残されているが、この他に電気光学効果も大きいことが期待され、レーザー光の高調波発生素子や光変調、光偏向素子等への可能性も含めて、 $\text{CsDP}$  及び  $\text{DCsDP}$  は有用な材料であると思われる。最近の省エネルギーの必要性からも、強・反強誘電体材料を利用した電力をあまり費やさない素子の開発に研究の目が向けられるべきである。

### §7.3 $\text{PbHPO}_4$ 及び $\text{PbHAsO}_4$ の相転移への圧力効果

$\text{PbHPO}_4$  及びその重水置換された  $\text{PbDPO}_4$  は常圧で温度  $T = 37^\circ\text{C}$  及び  $179^\circ\text{C}$  において 2

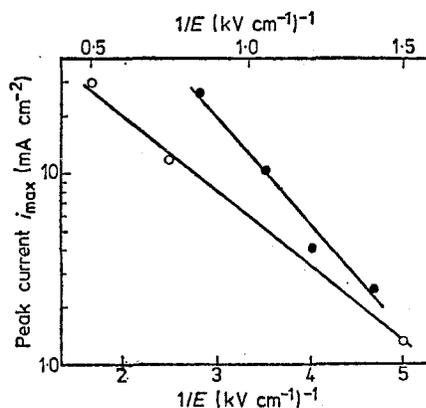


図7-17,  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  及び  $\text{DCsD}_2\text{PO}_4$  についての  $\log i_{max}$  対  $1/E$  の関係, ○  $\text{CsDP}$  ( $p=4\text{ kbar}$ ,  $T=-156^\circ\text{C}$ )  $i_{max} \times 10$ ,  $1/E$  (下); ●  $\text{DCsDP}$  ( $p=6.1\text{ kbar}$ ,  $T=-69^\circ\text{C}$ )  $1/E$  (上)

次の強誘電的相転移を生ずる。<sup>14)</sup> また  $\text{PbHAsO}_4$  及びその重水置換された  $\text{PbDAsO}_4$  は常圧で  $T = 41^\circ\text{C}$  及び  $162^\circ\text{C}$  で強誘電的相転移を生ずる。<sup>15)</sup>  $\text{PbHPO}_4$  は常誘電相で単斜晶系空間群  $P2/c$  にまた強誘電相で空間群  $Pc$  に属する。<sup>14)</sup> 分極軸は  $a$  軸に対してはほぼ  $22^\circ$  の傾きをもち、 $\text{PO}_4$  グループは1次元鎖状水素結合により結合されている。<sup>14)</sup>  $\text{PbHPO}_4$  の結晶構造の  $a$   $c$  面への模式的投影図<sup>14)</sup> を図7-18に示す。 $\text{PbHAsO}_4$  の結晶構造は  $\text{PbHPO}_4$  のそれとはほぼ同形<sup>15)</sup> である。これらの物質では相転移温度  $T_c$  に大きな同位元素効果が見られ水素結合上の陽子が相転移に重要な役割を果す。上記のように結晶構造が比較的簡単で、鎖状水素結合を含むことから最近誘電的測定法<sup>49, 50)</sup> やラマン散乱<sup>33, 51, 52)</sup> 及び中性子散乱の手法<sup>53)</sup> 等による  $\text{PbHPO}_4$  及び  $\text{PbHAsO}_4$  の研究がなされて来ている。

ここでは  $\text{PbHPO}_4$  及び  $\text{PbHAsO}_4$  の転移温度の圧力依存性を明らかにし、電歪定数等の評価し、さらにトンネルモデルに基づいて相転移機構を検討する。<sup>16)</sup>

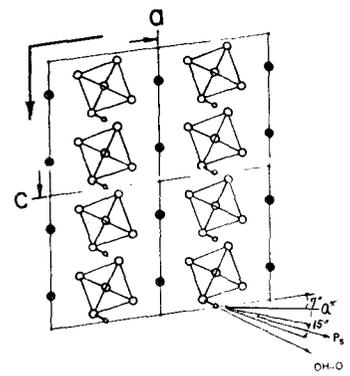


図7-18,  $\text{PbHPO}_4$  の結晶構造の  $a$   $c$  面への投影図；黒丸： $\text{Pb}$ 原子，小丸： $\text{H}$ 原子， $\text{PO}_4$  間を鎖状の水素結合が結びつけている。

$\text{PbHPO}_4$  及び  $\text{PbHAsO}_4$  の相転移温度 ( $T_c$ ) は  $T_c$  で誘電異常から検出でき図7-19に示す。圧力が増加するに伴い  $T_c$  は線形に減少しており、その減少割合は  $\text{PbHPO}_4$  に関して  $dT_c/dp \approx -14.0^\circ\text{C}/\text{kbar}$  であり、また  $\text{PbHAsO}_4$  に関して  $dT_c/dp \approx -12.5^\circ\text{C}/\text{kbar}$  である。この  $dT_c/dp$  の値から、常圧での誘電的性質が明らかにされている  $\text{PbHPO}_4$ <sup>14)</sup> についての電歪定数  $g$  を評価する。 $\text{PbHPO}_4$  は2次相転移を示し、分極軸は1, 3平面内で1軸方向から  $15^\circ$  の方向にある。ここに1軸方向は  $b(2)$  及び  $c(3)$  軸に垂直な方向である(図7-18参照)。この場合圧力  $P$  と分極  $P$  の項で展開される自由エネルギー  $F$ <sup>54, 55)</sup> は

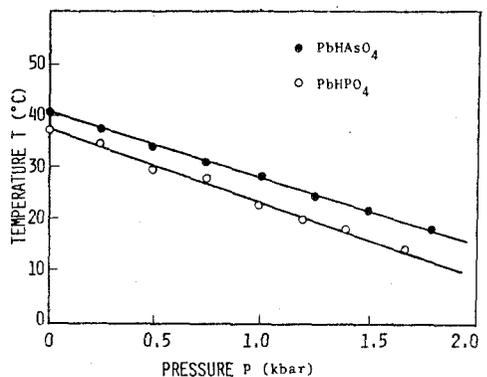


図7-19,  $\text{PbHPO}_4$  及び  $\text{PbHAsO}_4$  の相転移温度の圧力依存性

$$\begin{aligned}
 F = & \frac{1}{2} c P^2 + \frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^3 x_{ii} P_i^2 + 2 \times_{13} P_1 P_3 \right) + \frac{1}{2} P \left\{ \sum_{i=1}^3 g_{1i} P_i^2 + \sum_{i=1}^3 g_{i5} P_i P_3 \right\} + \frac{1}{4} (\xi_{11} P_1^4 + 2 \xi_{15} P_1^3 P_3) \quad (7-14)
 \end{aligned}$$

と示される〔(6-1)式参照〕。 $x_{ij}$ は誘電的感受率 $\kappa_{ij}$ の逆数であり、他の係数に関しては(6-1)式の場合と同様である。(7-14)式から、キュリー定数 $C$ を使うと $dTc/dp = -C \sum_{i=1}^3 g_{1i}$ の関係が得られる。実測値 $dTc/dp = -14.0^\circ\text{C}/\text{kbar}$ 及び $C = 2.2 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{F}/\text{m}^{14}$ を用いると電歪定数は $\sum_{i=1}^3 g_{1i} = 6.3 \times 10^8 \text{m}/\text{F} \cdot \text{kbar}$ と評価できる。試みに(7-14)式から誘電率及び自発分極を計算すると〔(6-3)式及び(6-5)式参照〕図7-20(a)及び(b)の点線で示すようになる。ここに $\xi_{11} = 3.7 \times 10^{12} \text{m}^5/\text{F} \cdot \text{C}^2$ 及び $\xi_{15} = 1.3 \times 10^{13} \text{m}^5/\text{F} \cdot \text{C}^2$ と算定される。

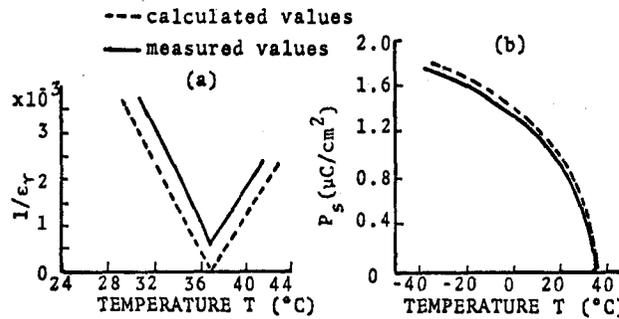


図7-20,  $\text{PbHPO}_4$ の $a^*$ 軸(1軸)方向に沿う(a)比誘電率( $\epsilon_r$ )及び(b)自発分極( $P_s$ )の温度依存性

一方 $\text{PbHPO}_4$ 及び $\text{PbHAsO}_4$ の相転移機構に関しては水素結合上の陽子のトンネリングが重要な役割を果たしているか否かはいまだ不明である。<sup>13, 33, 50~52)</sup>ここで明らかにした $\text{PbHPO}_4$ についての $d \ln Tc/dp = -4.5\%/kbar$ 及び $\text{PbHAsO}_4$ についての $d \ln Tc/dp = -4.0\%/kbar$ の値はKDPに関する $d \ln Tc/dp = -3.8\%/kbar$ <sup>4)</sup>及びRbDPに関する $d \ln Tc/dp = -4.4\%/kbar$ <sup>5)</sup>の値に非常に近い(表7-1参照)。更に $Tc$ の大きな同位元素効果及び $dTc/dp < 0$ という事実はその相転移機構がKDP型水素結合強誘電体における陽子のトンネルモデル<sup>2, 3)</sup>で説明されることを支持している(第1章参照)。そこで§7.2.2と同様の方法で $\text{PbHPO}_4$ の場合のトンネル積分 $\Gamma$ の圧力依存性を評価してみると図7-21のようになる。<sup>16)</sup>

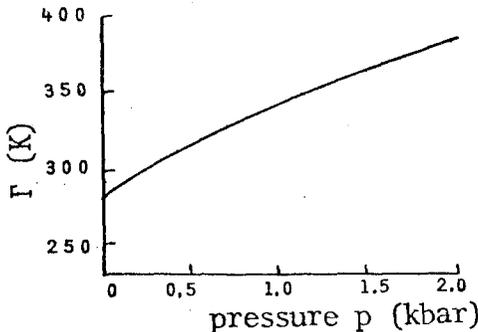


図7-21,  $\text{PbHPO}_4$ の陽子のトンネル積分 $\Gamma$ の圧力依存性

## §7.4 結 言

本章で行なった  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{PbHPO}_4$  及び  $\text{PbHAsO}_4$  を用いた  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  型水素結合 強誘電体の相転移に及ぼす静水圧力効果から得られた結論は以下のように要約される。

- (1)  $\text{CsDP}$  及び  $\text{DCsDP}$  において、比較的小さな圧力により新しい相が出現することを見い出した。この高圧相は分極の二重履歴曲線の観測により反強誘電相であることを確めた。
- (2)  $\text{CsDP}$  及び  $\text{DCsDP}$  についての温度—圧力相図を決定した。
- (3)  $\text{CsDP}$  及び  $\text{DCsDP}$  に関する強誘電相と反強誘電相の誘電的性質への圧力効果（例えば強誘電相での自発分極及びキュリー一定数の圧力依存性、また反強誘電相でのキュリー一定数及び臨界電界の圧力依存性等）は他の  $\text{KDP}$  型水素結合強誘電体のそれに比べて非常に大きいことを見い出した。このような事実は分極間の弱い相関に基づいており、 $\text{CsDP}$  の  $b$  軸に沿う鎖状水素結合の秩序化によって特徴づけられる1次元的性質を反映していると考えられる。
- (4)  $\text{CsDP}$  及び  $\text{DCsDP}$  についての常誘電相 $\leftrightarrow$ 強誘電相転移及び常誘電相 $\leftrightarrow$ 反強誘電相転移に伴う誘電的性質の変化を  $\text{KDP}$  型結晶の水素結合上の陽子のトンネリングを含む擬イジング・スピンの模型に  $b$  軸に沿う鎖内の擬スピン間の相互作用及び鎖間の擬スピン間の相互作用を導入することにより定性的に説明した。
- (5) 小さな圧力による常誘電相 $\leftrightarrow$ 強誘電相転移から常誘電相 $\leftrightarrow$ 反強誘電相転移への質的变化は  $\text{CsDP}$  及び  $\text{DCsDP}$  の1次元的性質に起因しているものと考えられる。
- (6)  $\text{CsDP}$  及び  $\text{DCsDP}$  の反強誘電相においてベル型の分極反転電流波形を観測した。この場合、電流波形を特徴づける量は強誘電体の場合と同様、スイッチング時間  $t_s$  と極大電流値  $i_{\max}$  である。 $t_s^{-1}$  と  $i_{\max}$  は同じ電界依存性を示し、高電界領域では  $t_s^{-1}$  あるいは  $i_{\max}$  は電界に線形に比例し、低電界領域では  $t_s^{-1}$  あるいは  $i_{\max}$  は  $\log i_{\max} \propto -1/E$  の関係により表わされる。この事は高電界領域と低電界領域で異なった分極反転機構が存在することを示している。
- (7) 反強誘電体の場合は強誘電体と異なり次のようなスイッチング素子等への応用上の利点が存在する。即ち (A) 格子内での双極子の反平行配列を平行配列へ移すための有限の電界（閾値）を必要とする。(B) 印加電界を除くともとの状態に自己復帰できる。(C) 分極の二重履歴曲線から判るように印加電界に対して3つの状態（ $E_{\text{cri}}$  より大きな電界域では電荷は  $+Q$ 、 $|E_{\text{cri}}|$  より小さな電界域では  $Q=0$ 、 $-E_{\text{cri}}$  より小さな電界域では  $-Q$ ）が存在する。この事は強誘電体の場合の2つの状態より情報量が1つ多いことになる。 $\text{CsDP}$  及び  $\text{DCsDP}$  の反強誘電相での分極反転特性からこれらの物質が有益な電気材料となる可能性を指摘した。
- (8)  $\text{PbHPO}_4$  及び  $\text{PbHAsO}_4$  の  $T_c$  の大きな同位元素効果及び  $dT_c/dp < 0$ 、更にまた  $d \ln T_c / dp$  の値が他の  $\text{KDP}$  型水素結合強誘電体（ $\text{KDP}$ 、 $\text{RbDP}$  等）のそれにほぼ近いことからこれらの物質の相転移機構を  $\text{KDP}$  型水素結合強誘電体の陽子のトンネルモデルを用いて定性的に説明した。

参 考 文 献

- 1) 三井・達崎・中村 「強誘電体」(槇書店 1969)
- 2) G. A. Samara, *Advances in High Pressure Research* ( Academic Press, 1969 ) vol3.
- 3) G. A. Samara, *Ferroelectrics* **20**, 87 (1978)
- 4) G. A. Samara, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 103 (1971)
- 5) P. S. Peercy and G. A. Samara, *Phys. Rev.* **B8**, 2033 (1973)
- 6) V. H. Schmidt, A. B. Western and A. G. Baker, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 839 (1976)
- 7) J. Skalyo, B. C. Frazer and G. Shirane, *Phys. Rev.* **B1**, 278 (1970)
- 8) D. Semmingsen, W. D. Ellevson, B. C. Frazer and G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1299 (1977)
- 9) R. J. Nelmes and R. N. P. Choudhary, *Solid State Commun.* **26**, 823 (1978)
- 10) N. Yasuda, H. Shimizu, S. Fujimoto, K. Yoshino and Y. Inuishi, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1311 (1978)  
N. Yasuda, S. Fujimoto, K. Yoshino and Y. Inuishi, *J. Phys. C* **12**, L569 (1979)
- 11) N. Yasuda, S. Fujimoto, H. Shimizu, K. Yoshino and Y. Inuishi, *Phys. Rev.* **B20**, 2755 (1978)
- 12) Y. Uesu, J. Kobayashi and T. Sandow, *Ferroelectrics* **21**, 295 (1978)
- 13) 熊谷・藤本 「強誘電体とその応用」(朝倉書店 昭和36年)
- 14) T. J. Negran, A. M. Glass, C. S. Brickenkamp, R. D. Rosenstein and R. Susott, *Ferroelectrics* **6**, 179 (1974)
- 15) B. Brezina, F. Smutny and J. Fouseh, *Czech. J. Phys.* **B25**, 1411 (1975)
- 16) N. Yasuda, H. Shimizu, S. Fujimoto, K. Yoshino and Y. Inuishi, *Japan. J. appl. Phys.* **17**, 437 (1978)
- 17) Y. Uesu and J. Kobayashi, *Phys. Status Solidi (a)* **34**, 475 (1976)
- 18) F. Seidl, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **1**, 432 (1950)
- 19) A. Levstik, R. Blinc, P. Kadaba, S. Cizikow, I. Levstik and C. Pilipic  
*Solid State Commun.* **16**, 1339 (1975)
- 20) E. Kanda and T. Fujimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 1813 (1977)
- 21) K. Gesi and K. Ozawa, *Jpn. J. appl. Phys.* **17**, 435 (1978)
- 22) 例えば M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of*

Ferroelectrics and Related Materials (Clarendon Press,  
1977)

- 23) G. A. Samara, Phys. Lett. **25A**, 664 (1967)
- 24) P. S. Peercy, Phys. Rev. **12**, 2725 (1975)
- 25) M. Marutake, Landolt-Bornstein; Ferro- and Antiferroelectric  
Substances, ed. T. Mitsui (Springer, Berlin, 1969)  
vol **3**, 143
- 26) K. Okada and H. Sugie, J. Phys. Soc. Japan **25**, 1128 (1968)
- 27) 例えは I. Ya. Eisner, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. **24**, 1327 (1960)  
K. Okada, Phys. Rev. Lett. **15**, 252 (1965)
- 28) R. Blinc, J. Phys. Chem. Solids **13**, 204 (1960)
- 29) P. G. deGennes, Solid State Commun. **1**, 132 (1963)
- 30) M. Tokunaga and T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. **35**, 581 (1966)  
, ibid **36**, 857 (1966)
- 31) R. Blinc and S. Svetina, Phys. Rev. **147**, 430 (1966)
- 32) K. K. Kobayashi, J. Phys. Soc. Japan **24**, 497 (1968)
- 33) R. Blinc, H. Arend and A. Kanduser, Phys. Status Solidi (b) **74**, 425  
(1976)
- 34) R. Blinc and B. Zeks, Advan. Phys. **29**, 693 (1972)
- 35) P. S. Peercy, Phys. Rev. **B13**, 3945 (1976)
- 36) P. S. Peercy, Phys. Rev. **9**, 4868 (1974)
- 37) B. Morosin and G. A. Samara, Ferroelectrics **3**, 49 (1971)
- 38) 例えは F. Jona and G. Shirane, Ferroelectric Crystals (Pergamon  
Press, Oxford, 1962) p. 24
- 39) J. M. Luttinger and L. Tisza, Phys. Rev. **70**, 954 (1946)
- 40) W. J. Merz, Phys. Rev. **95**, 690 (1954)
- 41) E. Fatuzzo and W. J. Merz, Phys. Rev. **116**, 61 (1959)
- 42) R. A. Dork, N. W. Schubring and J. P. Nolta, J. appl. Phys. **35**, 1984  
(1964)
- 43) G. Shirane, E. Sawaguchi and Y. Takagi, Phys. Rev. **84**, 476 (1951)
- 44) N. Yasuda, S. Fujimoto, K. Yoshino and Y. Inuishi, J. Phys. D. **12**,  
L91 (1979)
- 45) G. W. Taylor, I. E. E. E. **EC-14**, 881 (1965)
- 46) F. Jona, G. Shirane and R. Pepinsky, Phys. Rev. **97**, 1584 (1955)

- 47) B. A. Scott and G. Burns, *J. American Ceramic Soci.* **55**, 331 (1972)
- 48) Y. Ishibashi, M. Wada and A. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan*, **45**, 2045  
(1978)
- 49) F. Smutny and J. Fousek, *Ferroelectrics* **21**, 385 (1978)
- 50) J. Kroupa, J. Petzelt, G. V. Kozlov and A. A. Volkov, *Ferroelectrics*  
**21**, 387 (1978)
- 51) B. B. Lavrencic and J. Petzelt, *J. Chem. Phys.* **67**, 3890, (1977)
- 52) B. B. Lavrencic, M. Copic and M. Zgonik, *Ferroelectrics* **21**, 325 (1978)
- 53) R. J. Nelmes and R. N. P. Choudhary, *Ferroelectrics* **21**, 467, (1978)
- 54) J. Grindlay, *An Introduction to the Phenomenological Theory of  
Ferroelectricity* ( Pergamon Press, Oxford, 1970 ) Chap. 5
- 55) 藤本・安田, 電気学会論文誌, 93-A, 361 (1973)

## 第 8 章 Liquid-Solid Hybrid System による 超高静水圧力下の誘電測定法

### § 8. 1 緒 言

第 1 章でも述べたように物性を解明する手段として外部変数である圧力の重要性は最近ますます認識されて来ている。<sup>1~4)</sup> これに伴い高静水圧力下での種々の物理量の測定技術も開発されて来ている。<sup>1, 2, 5~10)</sup> 温度と異なり高圧力はその発生・制御に高度の技術を必要とする。超高圧力下における固体の物理的特性の測定には試料に静水圧を加えることの困難さ、及び試料自体の脆さ等の点から、到達圧力の高い固体圧力媒体よりも静水圧性の高い気体または液体圧力媒体を利用した高圧力装置<sup>11, 12)</sup>を用いている。<sup>1)</sup> Bridgman 氏により開発され、Birch 氏によって改良された液体圧力媒体式 Tapered cylinder 形高圧力機<sup>13)</sup>ですら、比較的低い圧力でシリンダの内壁に亀裂を生じ有効圧力範囲は 0 ~ 約 25 kbar である。筆者らは静水圧性を保ちながら、到達圧力も高める目的から、Barnett 氏らの提案<sup>14)</sup>による固体圧縮と液体圧縮とを併用した、いわゆる Liquid-Solid Hybrid System を採り入れ、約 45 kbar までの超高静水圧力下で誘電特性の測定を行なうことに成功した。本章では Liquid-Solid Hybrid System を採用した高圧力機を紹介し、併せて高静水圧力下における無機塩〔亜硝酸カリウム (KNO<sub>2</sub>), 亜硝酸ソーダ (NaNO<sub>2</sub>) 及び炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>)〕の誘電測定の結果を示す。更に蟻酸銅四水和物が転移点で顕著な電気的性質を表わすことから、その相転移点が圧力較正点として有用であることを提案する。

### § 8. 2 高 圧 力 機

高圧力機に現在最も良質とされている超硬合金 WC を用い、アンビル面積を一定に定めた場合、Liquid-Solid Hybrid System を採り入れ、約 25 kbar 以上の誘電測定用超高圧力装置を得るには、特に次の条件を満たす必要がある。(1) 試料からガスケットを通して Q メータ (あるいは交流ブリッジ) に至るリード線を導く場合、高圧下でもガスケット部分における電気絶縁性が低下しないこと、及び圧力に伴うリード線間の漂遊容量の変化が一定であること。(2) 圧力増加に伴い Pressure cell を構成する各部が液体圧力媒体を完全にシールするような構造であること。(3) ガスケット形成の際、リード線が切断しないよう、リード線取り出し部のガスケットが適度の粘度をもつ材質とすること。以上の条件を満たす具体的な構造を図 8-1 の a 形高圧力機及び図 8-3

表 8-1. a 形, b 形高圧力機の比較

High Pressure Apparatus	Method	Pressure Range	Usable Working Volume	Press	Pressure Cell
Type a	Multi-anvil	4.5-45kbar	$\pi(11/2) \cdot 2.13\text{mm}^3$	Cubic-	Fig. 8-1
Type b	Piston-in-cylinder	0-30kbar	$\pi(12/2) \cdot 2.18\text{mm}^3$	Kennedy-type	Fig. 8-3

の b 形高圧力機に示す。2 種の a, b 形高圧力機の特徴を表 8-1 にまとめて示す。

(I) a 形高圧力機；許容能力 600 t をもつ六方体形 (Cubic type) プレスを使用する。

Pressure cell は図 8-1 のようにヒレ状のプレ・ガスケットをもったパイロフィライトの立方体②で、その中にワセリンが満ちた円筒状カプセルを収容する。カプセルはステンレス鋼製ボディ③とキャップ①から成る。カプセルボディの内壁は軸方向に 1° のテーパをもち、カプセル・キャップの周囲には鉛箔を張り付け、ワセリンのシールの役目を果たすととも

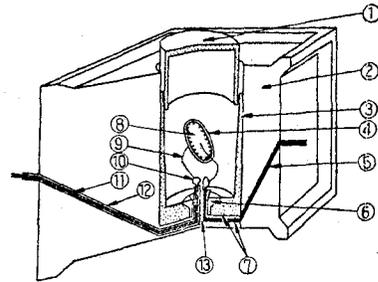


図 8-1, a 形高圧力機の主要部

①カプセルキャップ, ②パイロフィライト立方体, ③カプセルボディ, ④試料, ⑤銅線, ⑥パイロフィライト・コーン, ⑦パイロフィライト薄板, ⑧電極, ⑨エナメルリード線, ⑩はんだ, ⑪ニクロム線, ⑫テフロンチューブ, ⑬エポキシ樹脂

に、加圧の際、カプセル・ボディへのキャップの侵入を滑らかにする。流体圧力媒体として、シールしやすいワセリンを用いたが、オイルと同様の静水圧を試料に加えることができ、厚さ 0.16 mm の脆い結晶板でさえも加圧後何の損傷もなく取り出せた。試料④の電極⑧の一方をパイロフィライト製セル中に埋め込んだ直径 0.3 mm の銅線⑤により、全てのアンビルとともに接地した。また電極の他方を漂遊容量と漏れコンダクタンスを減らすため、直径 0.5 mm のニクロム線⑪にテフロンチューブ⑫をかぶせ、ガスケットを通し直接測定器の⊕端子に接続した。リード線としてニクロム線を用いたのは加圧時ガスケット中に生ずる大きな引張応力により、リード線が切断するのを防ぐためである。4.5 kbar 以下の圧力領域では Pressure cell に生ずるガスケットがまだ十分形成されず、試料に加わる圧力が不安定となり、圧力に伴う漂遊容量の変化量は Pressure cell ごとにはばらつきを生じた。従ってこの領域での測定は行なわなかった。図 8-2 には 4.5 kbar における静電容量を規準とした圧力に伴う⊕側リード線の漂遊容量の測定結果を示す。リード線の漂遊容量の変化  $\Delta C_s$  は圧力の増加に伴い徐々に増加する。リード線の漂遊容量を含めた試料の静電容量の変化量  $\Delta C$  の圧力特性の測定から、試料の正味の静電容量の変化量  $\Delta C_n$  を  $\Delta C_n = \Delta C - \Delta C_s$  の関係を用いて算出した。

(II) b 形高圧力機；Kennedy 形複動式 500 t プレスを使用する。Pressure cell は図 8-3 に示すようなパイロフィライト円筒⑨に上、下から鉄製の蓋⑦, ⑬をかぶせたものである。セルの中には流体圧力媒体としてシリコン・グリースを満ちし、その中に試料⑩を収容する。セルの内壁は軸に沿って 1° のテーパをもつ。セ

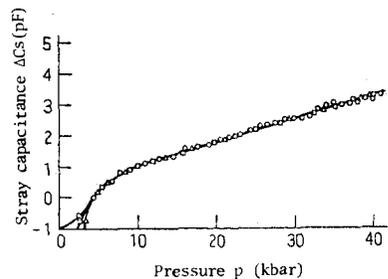


図 8-2, 正側リード線の漂遊容量の変化  $\Delta C_s$  の圧力依存性

ルの内側と接する蓋の面には鉛箔⑥を張り付けて、加圧によって2枚の蓋がセルに押し込まれると図のように両者が圧着し、シリコン・グリースのシールが保たれる。リード線は上蓋⑦から  $Al_2O_3$  絶縁管①を通して外部に取出す。試料の温度を調節するために、セルの内側に別のパイロフィライト製中空円筒⑭を組み込み、その上にマンガン線⑫を巻いてヒータとし、その2本のリード線を上・下の蓋に直接接続し、蓋そのものをヒータ電力供給用導体として兼用する。油圧の較正には、電気抵抗が  $Bi$  の相転移点 I - II (25.5 kbar), II - III (27.0 kbar) 及び  $Tl$  の相転移点 I - II (37.0 kbar) で急変する性質を利用した。

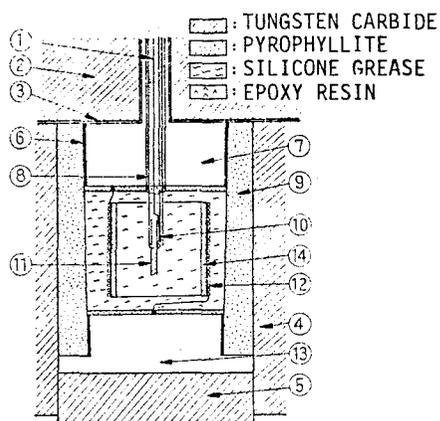


図8-3, b形高圧力機の主要部(加圧時)

①  $Al_2O_3$  セラミック絶縁管, ② エンドプレート, ③ 雲母板, ④ Pressure vessel (シリンダー), ⑤ Pressure vessel (ピストン), ⑥ 鉛はく, ⑦ 上ふた, ⑧ エナメル線, ⑨, ⑭ パイロフィライト円筒, ⑩ アルメル・クロメル熱電対, ⑪ 試料, ⑫ マンガン線巻線, ⑬ 下ふた

### § 8. 3 高圧力機による実測結果

試料の静電容量  $C$  及び誘電損失 (あるいは誘電正接;  $\tan \delta$ ) の測定は  $Q$  メータ及び交流ブリッジを用いて 0 ~ 45 kbar の圧力範囲に渡って行なった。また自発分極の測定は改良形 Sawyer - Tower 回路を用いて行なった。この場合、高圧力機 a) 形は  $CaCO_3$  及び C F T の測定に、また (b) 形は  $KNO_2$ ,  $NaNO_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $RbNO_3$  及び C F T の測定に用いた。ここでは  $KNO_2$ ,  $NaNO_2$  及び  $CaCO_3$  の実測結果を示す。(C F T 及び  $RbNO_3$  については第3章及び第4章を参照)。まずこれらの物質の温度-圧力相図を

(1)  $KNO_2$  の誘電特性;  $KNO_2$  の物理的性質はこれまで種々の方法により調べられて来ているけれども II 相 (図8-4 参照) が強誘電相であるか否かはまだ決定されていない。ここでは圧力下での誘電率  $\epsilon$ , 誘電正接  $\tan \delta$  及び自発分極の存在を調べた。その結果図8-5に示すように  $\epsilon$  が II - IV 相転移点でピークをもたないこと、また分極の履歴曲線が観測されなかったことから、II 相は非強誘電性であることを提案する。

(2)  $NaNO_2$  の誘電特性;  $NaNO_2$  の強誘電性が発見されて以来、多くの研究者により、

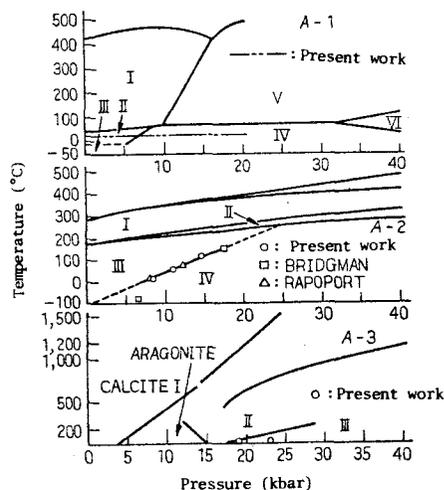


図8-4,  $KNO_2$  (A-1),  $NaNO_2$  (A-2) および  $CaCO_3$  (A-3) の相図

I相は常誘電相，II相は反強誘電相，III相は強誘電相と報告されている（図8-4参照）。しかしIII-IV相転移及びIV相についての誘電的性質は殆ど報告されていない。図8-6には $T = 20.5^\circ\text{C}$ と $T = 60^\circ\text{C}$ における $\text{NaNO}_2$ のb軸方向に沿う比誘電率 $\epsilon_{rb}$ 及び誘電正接 $\tan\delta$ を示す。III-IV相転移圧力で $\epsilon_{rb}$ は階段状に6.8%程減少し， $\tan\delta$ は小さなピークを示す。これは周波数特性や温度特性において観測されているような誘電的分散効果に基づいて生じると推察する。<sup>17)</sup> 圧力 $p = 15\text{ kbar}$ で $123^\circ\text{C}$ 以上のIII相では分極の履歴曲線を観測し強誘電性を確認した。しかしIV相では分極の履歴曲線を観測できなかった（図8-4参照）。

(3)  $\text{CaCO}_3$ の誘電特性；高圧力下での<sup>24)</sup>

$\text{CaCO}_3$ の物理的性質はこれまで体積変化法<sup>25, 26)</sup>及びDTA法<sup>27)</sup>によって調べられているけれども誘電的性質はまだ報告されていない。ここでは $\text{CaCO}_3$ のc軸に沿う比誘電率 $\epsilon_{rc}$ 及び誘電正接 $\tan\delta$ の圧力依存性を図8-7に示す。圧力増加に伴い $\epsilon_{rc}$ は0~約18 kbarの圧力領域(I)で徐々に増加し，18 kbar付近で急激に増加し，19~23 kbarの領域(II)で殆ど一定であり，23 kbar以上の領域(III)で減少する。一方誘電正接は約8 kbarでピークをもつ，領域I，II及びIIIはそれぞれ $\text{CaCO}_3$ の相I，II及びIIIに対応している。転移圧力は体積変化法による(14.6 kbar, 17.7 kbar)<sup>24)</sup>及びX線回折法による(15.5 kbar, 18.7 kbar)<sup>25)</sup>に比べ(19 kbar, 23 kbar)と少し高い値となっている。従来の実験では固体圧力媒体を用いており，ここではLiquid-Solid Hybrid Systemを用いているので，試料に加える圧力の静水圧性が従来の場合より高く，本実測値は信

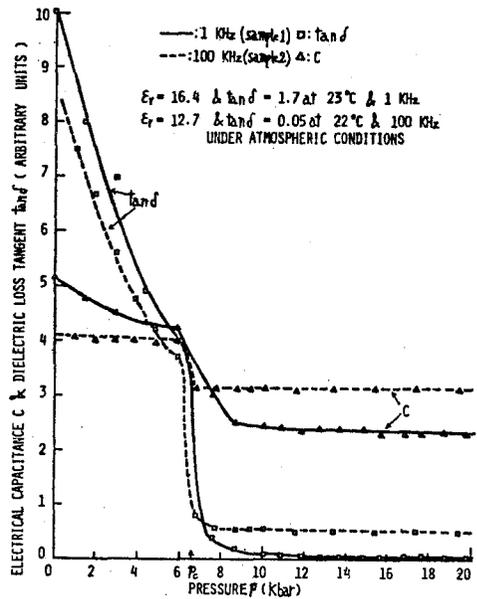


図8-5， $\text{KNO}_2$ の静電容量及び誘電損失( $\tan\delta$ )の圧力依存性(II-IV相転移)。

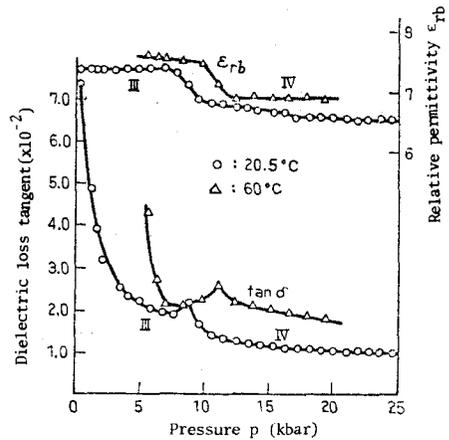


図8-6，単結晶b板 $\text{NaNO}_2$ ( $20.5^\circ\text{C}$ ， $60^\circ\text{C}$ )の比誘電率( $\epsilon_{rb}$ )と誘電正接( $\tan\delta$ )の圧力依存性(100 kHz)

頼のける値であると考え。図

8-7の $\epsilon_{rc}$ の点線はX線回折法による測定結果<sup>25)</sup>を用いて、圧力に伴う試料の変形を考慮に入れ、補正した比誘電率を示す。

(4) 図8-8には上記3物質の誘電的導電率( $\sigma = \omega \epsilon \tan \delta$ ;  $\omega$ は角周波数である)の対数值( $\log_e \sigma$ )の圧力依存性を示す。各相で

$\log_e \sigma$ と圧力 $P$ は直線関係を示し、第4章 $\text{RbNO}_3$ の§4.3.2の場合と同様、 $\sigma = A \exp[-(\beta p + E_0)/kT]$ の関係によって表わされる。 $A$ は定数、 $E_0$ は $p = 0 \text{ kbar}$ での活性化エネルギー及び $\beta = dE/dp$ である。従って圧力の増加に伴い活性化エネルギー $E$ は線形に増大する。室温において $\beta$ の値を $\text{KNO}_2$ のII相で $\beta = 4.1 \times 10^{-3} \text{ eV/kbar}$ と、 $\text{NaNO}_2$ のIII相で $\beta = 1.3 \times 10^{-2} \text{ eV/kbar}$ 及びIV相で $\beta = 6.0 \times 10^{-4} \text{ eV/kbar}$ と、また $\text{CaCO}_3$ のI相で $9.0 \times 10^{-4} \text{ eV/kbar}$ 及びII相で $\beta = 3.0 \times 10^{-4} \text{ eV/kbar}$ と評価する。

従来、電気的測定法により決定される圧力定点は25.5 kbar以下では

Bi I-II転移点(25.5 kbar,

電気抵抗変化を利用する)以外あまり使われて来ていない。蟻酸銅四水和物(CFT)の14°Cにおける比誘電率 $\epsilon_r'$ の圧力依存性を図8-9に示す。転移圧力(13.7 kbar)で $\epsilon_r'$ は大きな鋭いピークを示し、常圧での $\epsilon_r'$ の値に対する $P_c$ でのピーク値の比は約90にも達する。また図3-9(c)に示したように転移点( $p = 12 \text{ kbar} \cdot T = 9^\circ\text{C}$ )での電気抵抗は鋭い極小値を有する。このようにCFTは室温で25.5 kbar以下に転移点を有し(図8-9参照), その点で誘電率

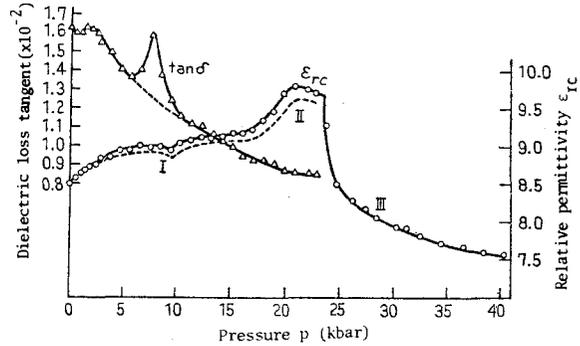


図8-7, 単結晶c板 $\text{CaCO}_3$ (24°C)の比誘電率( $\epsilon_{rc}$ )と誘電正接( $\tan \delta$ )の圧力依存性(100 kHz)

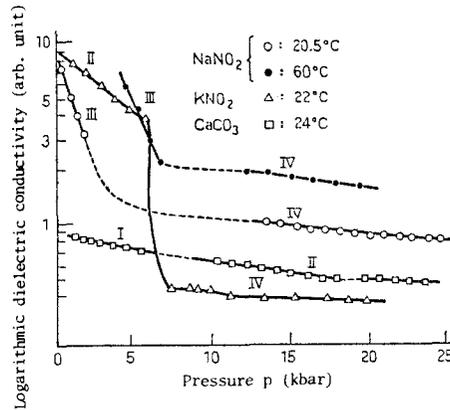


図8-8, 単結晶c板,  $\text{CaCO}_3$ (24°C), 粉末 $\text{KNO}_2$ (22°C)および単結晶b板 $\text{NaNO}_2$ (25.5°C, 60°C)の対数誘電的導電率( $\log_e \sigma$ )の圧力依存性  
ただし、常圧・常温で粉末 $\text{KNO}_2$ の比誘電率は12.7, 誘電正接は0.55(100kHz)

や電気抵抗に鋭い変化が見られ、また単結晶も蒸発法により容易に作製できることから、有用な圧力較正点としてCFTの転移圧力点を提案する。<sup>28)</sup>

## § 8. 4 結 言

本章で行なったLiquid-Solid Hybrid Systemによる超高静水圧力下の誘電測定法に関する実験結果についての結論を以下のように要約する。

- (1) 静水圧性を保ちながら、到達圧力も高める目的から、固体圧縮と液体圧縮とを併用したLiquid-Solid Hybrid Systemを採り入れて開発

発した2種類の超高静水圧力機を紹介した。これを用いて約45 kbarまでの超高静水圧力下で誘電特性の測定を行なうことに成功し、従来液体圧力媒体の場合、0~25 kbarであった有効圧力範囲を大幅に拡張した。

- (2) この2種類の超高静水圧力機を用いて、これまで不明であった $\text{KNO}_2$ のII-IV相転移、 $\text{NaNO}_2$ のIII-IV相転移及び $\text{CaCO}_3$ のI-II-III相転移に伴う誘電的性質の変化を明らかにし、これらに関するいくつかの新知見を得た。更に蟻酸銅四水和物の相転移点での電気的性質の顕著な変化から圧力較正点として蟻酸銅四水和物の相転移点が有用であることを提案した。

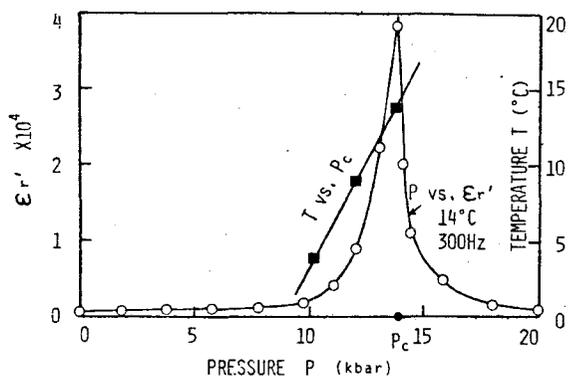


図8-9、蟻酸銅四水和物の14°Cにおける比誘電率 $\epsilon_r'$ の圧力特性及び転移圧力 $P_c$ の温度特性

参 考 文 献

- 1) P. W. Bridgman, *The Physics of High Pressure* (Bell and Sons 1958)
- 2) 大杉治郎編 「高圧実験技術とその応用」(丸善K K. 昭和44年)
- 3) G. A. Samara, *Advances in High Pressure Research* 3 (Academic Press. 1969)
- 4) 作道恒太郎, *固体物理* **13**, 693 (1978)
- 5) R. H. Wentrof, *Modern Very High Pressure Techniques* (Butter worths, 1962)
- 6) A. A. Giardini and E. C. Lloyd, *High Pressure Measurement* (Butter worths, 1962)
- 7) R. S. Bradley, *High Pressure Physics and Chemistry*, 1, 2 (Academic Press. 1963)
- 8) C. T. Tomizuka, *Physics of Solids at High Pressure*, (Academic Press. 1965)
- 9) J. W. Stewart, *The World of High Pressure* 111 (D. Van Northland Co. 1967)
- 10) *Proc. 4th Intern. Conf. on High Pressure*, ed. J. Osugi, Kyoto, (1974)
- 11) M. Midorikawa, Y. Ishibashi and Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan* **30**, 449 (1971)
- 12) G. A. Samara, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 121 (1965)
- 13) F. Birch, E. C. Robertson and S. P. Clark, *Indust. Engr. Chem.* **49**, 1965 (1957)
- 14) J. D. Barnett and C. D. Bosco, *Rev. Sci. Instrum.* **38**, 957 (1967)
- 15) S. Fujimoto, N. Yasuda, T. Mizuno, N. Nakayama and S. Machida, *Japan. J. appl. Phys.* **13**, 1917 (1974)
- 16) 藤本・安田・小泉, *電気学会論文誌* **95-A**, 187 (昭和50年)
- 17) S. Fujimoto, N. Yasuda and M. Koizumi, *Proc. 4th Intern. Conf. on High Pressure* (Kyoto, 1974) p. 374
- 18) E. Rapoport, *J. Chem. Phys.* **15**, 2721 (1966), *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1349 (1966)
- 19) K. J. Rao and C. N. R. Rao, *Brit. J. appl. Phys.* **17**, 1653 (1966)
- 20) J. K. Solbakk and K. O. Stromme, *Acta Chem. Scan.* **23**, 300 (1969)
- 21) A. Mansingh and M. A. Smith, *J. Phys. D.* **4**, 560 (1971)
- 22) S. Fujimoto, N. Yasuda, M. Koizumi and M. Shimada, *Japan. J. appl.*

- Phys. **13**, 735 (1974)
- 23) S. Sawada, S. Nomura, S. Fuji and I. Yoshida, Phys. Rev. Lett. **1**,  
320 (1958)
- 24) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **72**, 45 (1937)
- 25) B. L. Davis, Sci. **31**, 489 (1964)
- 26) L. Merrill, Proc. 4th Intern. Conf on High Pressure (Kyoto, 1974)  
p. 389
- 27) P. M. Bell and J. L. England, Carnegie Inst. Washington, Publ.  
Geophys. Lab. **63**, 176 (1964)
- 28) S. Fujimoto, N. Yasuda and H. Ukai, Ferroelectrics **11**, 341 (1976)

## 第 9 章 結 論

主に水素結合を含む反強誘電体・強誘電体の相転移に及ぼす圧力効果及び超高静水圧力下での誘電測定法についての第 2 章から第 8 章迄の研究で得られた結果を項目ごとにまとめると以下の様になる。

- (1) 静水圧力下の反強誘電体に対する Gibbs 関数を静水圧力下の強誘電体に対する自由エネルギー関数に Kittel 氏の反強誘電体モデルと Cross 氏の分極に関する変数変換を適用することによって圧力、分極及び電界の項で表わした。この自由エネルギー関数を基に、静水圧力下での反強誘電的性質（例えば圧力に関するキュリー・ワイスの式、誘電率及び副格子の自発分極の圧力依存性及び分極の二重履歴曲線等）を説明した。更に解析結果を反強誘電体  $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$  等の実験結果に適用し、その妥当性を確めた。
- (2) 静水圧力下での反強誘電体  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の誘電的性質を実験的に明らかにし、第 2 章の現象論から説明し、反強誘電的相転移温度の圧力依存性を支配する電歪定数を  $g = -3.8 \times 10^7 \text{ m/F} \cdot \text{kbar}$  と評価した。また分極の二重履歴曲線を静水圧力下で観測し、現象論で予測したように圧力が增加する程、蝶形のループは増大し、副格子の自発分極及び誘導相への臨界電界は増大することを見出した。そして分極の圧力に伴う増大と転移温度の正符号の圧力係数から  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の相転移機構が純粋な秩序・無秩序型であると提案した。
- (3)  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の静水圧力下での常誘電相及び反強誘電相における誘電緩和はそれぞれ単一緩和からのずれを示す量  $\beta = 0.88$  及び  $\beta = 0.68$  をもつ Cole-Cole の円弧則に従うことを明らかにした。また緩和時間  $\tau$  は圧力が転移圧力に近づくにつれて、 $1/\tau \propto (P - P_0)$  の関係で、著しく大きくなる critical slowing-down 現象（秩序・無秩序型の強・反強誘電体に特有な現象で普通温度に対して知られている）を示すことを見出した。
- (4)  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の反強誘電的相転移温度  $T_n$  の c 軸及び  $a'$  軸に沿う一軸性応力依存性をそれぞれ  $dT_n/d\sigma_3 = 3.3 \times 10^{-8} \text{ K}/(\text{N}/\text{m}^2)$  及び  $dT_n/d\sigma_1 = 2.6 \times 10^{-8} \text{ K}/(\text{N}/\text{m}^2)$  と決定した。これらの値はクラジウス・クラペイロンの式から熱力学的に算定される値と一致している。種々の応力下での常誘電相での誘電率の温度依存性はキュリー・ワイスの法則に従う。そしてその特性温度  $T_{n0}$  の c 軸及び  $a'$  軸に沿う一軸性応力依存性をそれぞれ  $dT_{n0}/d\sigma_3 = -6.7 \times 10^{-7} \text{ K}/(\text{N}/\text{m}^2)$  及び  $dT_{n0}/d\sigma_1 = -10.8 \times 10^{-7} \text{ K}/(\text{N}/\text{m}^2)$  と決定した。これらの応力依存性はその静水圧力依存性 ( $dT_{n0}/dp = dT_n/dp > 0$ ) とは大きく異なっている。
- (5) 種々の一軸性応力下での  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の誘電的性質を一軸性応力下の反強誘電体に対する現象論により説明し、電歪定数を  $g_{23} = -9.6 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{F}$  及び  $g_{21} = -16.0 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{F}$  と評価した。更に常誘電相での双極子のフリップ・フロップに関する活性化エネルギーは応力が増加するに伴い増大し、その応力係数は  $\gamma_3 = 1.1 \times 10^{-9}/(\text{N}/\text{m}^2)$  及び

$\gamma_1 = 60.0 \times 10^{-9} / (N/m^2)$  と評価され、大きな異方性を示す。

- (6)  $RbNO_3$  の c 軸に沿う誘電率は II-III 相転移圧力でピークを示し、III-IV 相転移圧力で誘電異常を示す。II-III 相転移に伴う誘電率の振舞は静水圧力下の 1 次の反強誘電的相転移に関する現象論により説明できる。また誘電測定法により II-III 相境界を実験的に初めて決定した。
- (7)  $RbNO_3$  の誘電的導電率は II-III 相転移圧力で階段状に増大し、III-IV 相転移圧力で不連続的に減少する。各相での誘電的導電率の対数値は圧力に対して線形に減少し、誘電的導電率  $\sigma$  は  $\sigma = A \exp\{-(E_0 + \beta p)/kT\}$  の関係によって記述できる。IV-III 相転移温度における誘電率及び誘電的導電率の変化量は圧力の増加に伴い徐々に減少する。そして誘電率及び誘電的導電率のこのような振舞を圧力印加による  $NO_3^-$  イオンの束縛回転に関係づけて定性的に説明した。
- (8)  $TlH_2PO_4$  及び重水置換した  $TlD_2PO_4$  の転移温度  $T_n$  はいずれも圧力に伴い線形に減少するが、 $dT_n/dp = -10.0^\circ C/kbar$  及び  $dT_n^d/dp = -3.5^\circ C/kbar$  と  $dT_n/dp$  には大きな同位元素効果が見られる。これらの事実及び  $T_n$  の大きな同位元素効果や  $TlH_2PO_4$  結晶が長さ  $2.48 \text{ \AA}$  の強い水素結合を含むことから、その相転移機構を  $KH_2PO_4$  型水素結合強誘電体での陽子のトンネルモデルを用いて定性的に説明した。
- (9)  $TlD_2PO_4$  の転移温度  $T_n^d$  以下の低温相において b 軸方向に沿って分極の二重履歴曲線を観測し、この低温相は反強誘電相であることを確めた。その臨界電界は常圧・ $T = -5.1^\circ C$  で約  $26 \text{ kV/cm}$  と大きく、温度が減少するにつれて約  $0.34 \text{ kV/cm}^\circ C$  の割合で増大する。また相転移に関する  $TlH_2PO_4$  及び  $TlD_2PO_4$  の b 軸に沿う誘電率の温度特性は  $KH_2PO_4$  の横方向（この方向で陽子の反強誘電的配列が存在する）及び反極性  $NH_4H_2PO_4$  の誘電率の温度特性と形状・絶対値ともに類似している。これらの事実等から  $TlH_2PO_4$  の相転移も反強誘電的相転移であることを強く提案した。
- (10)  $TlH_2PO_4$  の誘電率の温度特性への圧力効果は大きく、圧力により相転移の 1 次性が強められると考えられる。この大きな圧力効果をランダウの現象論における自由エネルギーの秩序パラメータによる展開項の 4 次の項の係数に大きな圧力依存性を導入することによって定性的に説明した。この事は比熱測定による研究から指摘された常圧での相転移が臨界点（キュリー臨界点）に近いことを支持している。
- (11)  $H_2C_4O_4$  の転移温度  $T_n$  は圧力に伴い  $dT_n/dp = -13^\circ C/kbar$  の割合で減少する。この事と  $T_n$  の大きな同位元素効果及び  $H_2C_4O_4$  やその重水置換された  $D_2C_4O_4$  の水素結合に関する種々の考察〔特に  $T_n$  の水素結合の長さ (R) 依存性の値 ( $d \ln T_n / dR = 13.6 \text{ \AA}^{-1}$ ) は  $KH_2PO_4$  や  $NH_4H_2PO_4$  でのそれに近い値である〕から、その相転移機構を  $KH_2PO_4$  型水素結合強誘電体での陽子のトンネル・モデルを用いて定性的に説明した。
- (12)  $H_2C_4O_4$  の a(c) 軸及び b 軸方向での歪の温度特性において  $T_n$  付近で相転移に伴う大きな熱膨張の異常を観測した。この事実は秩序パラメータと歪との間の結合を示唆している。
- (13) 種々の圧力下での  $TlH_2PO_4$  及び  $H_2C_4O_4$  の誘電率の温度特性を水素結合上の陽子の反強

誘電的秩序化からトンネル・モデルを用いて定性的に説明した。そして水素結合上の陽子の2極小ポテンシャルの谷の間の距離 $\delta$ の圧力依存性を $\text{TiH}_2\text{PO}_4$ では $d \ln \delta / dp \approx -3.2\% / \text{kbar}$ 及び $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ では $d \ln \delta / dp \approx -2\% / \text{kbar}$ と評価した。更に $\text{TiH}_2\text{PO}_4$ 及び $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ の相転移への圧力効果(後述の $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ の圧力誘起反強誘電的相転移も含めて)から、転移温度 $T_t$ の圧力依存性( $dT_t/dp$ )の符号による相転移機構の分類法( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 型水素結合強誘電体では $dT_t/dp < 0$ )が $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 型水素結合反強誘電体の場合にも適用できることを実験的に明らかにした。

- (14) 静水圧力下での強誘電体の自由エネルギー表示式から出発して、圧力増加に伴い強誘電性が消滅及び生成する場合の両者を統一的に現象論的に解析した。1次相転移及び2次相転移の場合について、まず誘電率・自発分極の圧力依存性及び一定圧力・温度下での直流電界依存性の表示式を示した。次に工学的応用上重要である誘電損失(誘電正接)の圧力依存性及び一定圧力・温度下での直流電界依存性の表示式を示した。上記の解析結果を2次相転移を有する $\text{NaNO}_3$ や $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ 等、及び1次相転移を有する $\text{BaTiO}_3$ 等の実験結果に適用しその妥当性を確めた。
- (15)  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ 及び重水置換した $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ において、比較的小きな圧力により新しい相が誘起され、この高圧相が分極の二重履歴曲線の観測から反強誘電相であることを確認した。そして $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ 及び $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ の温度-圧力相図を決定した。
- (16)  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ 及び $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ に関する強誘電相と反強誘電相の誘電的性質への圧力効果(例えば強誘電相での自発分極及びキュリー一定数の圧力依存性また反強誘電相でのキュリー一定数及び臨界電界の圧力依存性、等)は他の $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 型水素結合強誘電体のそれに比べて非常に大きいことを見出した。このような事実は分極間の弱い相関に基づいていると考えられ、 $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ の中性子散乱実験から明らかにされたb軸に沿う鎖状水素結合の秩序化によって特徴づけられる1<sup>元</sup>次的性質を反映しているものと考えた。
- (17)  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ 及び $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ についての常誘電相 $\leftrightarrow$ 強誘電相及び常誘電相 $\leftrightarrow$ 反強誘電相転移に伴う誘電的性質の変化を、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 型結晶の水素結合上の陽子のトンネリングを含む擬イジング・スピンモデルにb軸に沿う鎖内の擬スピン間の相互作用及び鎖間の擬スピン間の相互作用を導入することにより定性的に説明した。
- (18)  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ 及び $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ の小さな圧力による常誘電相 $\leftrightarrow$ 強誘電相から常誘電相 $\leftrightarrow$ 反強誘電相転移への質的変化は $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ 及び $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ の1次元的性質に起因するものと解釈した。
- (19)  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ 及び $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ の反強誘電相においてベル型の分極反転電流波形を観測した。この場合、電流波形を特徴づける量は強誘電体の場合と同様、スイッチング時間 $t_s$ と極大電流値 $i_{\max}$ である。 $t_s^{-1}$ と $i_{\max}$ は同じ電界依存性を示す。高電界領域では $t_s^{-1}$ あるいは $i_{\max}$ は電界に線形に比例し、低電界領域では $t_s^{-1}$ あるいは $i_{\max}$ は $\log i_{\max} \propto -1/E$ の関係により表わされる。この事から高電界及び低電界領域で異なった分極反転機構が存在することを

提案した。

- (20) 反強誘電体の場合は強誘電体と異なり次のようなスイッチング素子等への応用上の利点が存在する。(A) 格子内での双極子の反平行配列を平行配列へ移すための有限の電界(臨界電界 $E_{cri}$ , 閾値)を必要とする。(B) 印加電界を除くともとの状態に自己復帰できる。(C) 分極の二重履歴曲線から判るように印加電界に対して3つの状態( $E_{cri}$ より大きな電界域では電荷は $+Q$ ,  $|E_{cri}|$ より小さな電界域では $Q=0$ ,  $-E_{cri}$ より小さな電界域では $-Q$ )が存在し, 強誘電体の場合の2つの状態に比べ情報量が1つ多くなる。 $CsH_2PO_4$ 及び $CsD_2PO_4$ の反強誘電相での分極反転特性(例えば $E_{cri}$ は小さな有限値を必要とすることや $1\text{ kV/cm}$ 程度の低電界で $t_g$ は数~数十 $\mu\text{sec}$ と短いこと等)から, これらの物質が有益な電気材料となる可能性を指摘した。
- (21)  $PbHPO_4$ 及び $PbHASO_4$ の強誘電的相転移温度 $T_c$ の大きな同位元素効果及び $dT_c/dp < 0$ , 更に $d \ln T_c/dp$ の値は他の $KH_2PO_4$ 型水素結合強誘電体のそれには近いことから, それらの相転移機構を $KH_2PO_4$ 型水素結合強誘電体の陽子のトンネルモデルを用いて定性的に説明した。
- (22) 静水圧性を保ちながら, 到達圧力を高めるために, 固体圧縮と液体圧縮を併用したLiquid-Solid Hybrid Systemを採り入れ約45 kbarまでの超高静水圧力下で誘電特性の測定を行なうことに成功し, 従来の有効圧力範囲0~25 kbar(液体圧力媒体の場合)を大幅に拡張した。開発した2種類の高圧力機を紹介している。
- (23) この2種類の高圧力機を用いてこれまで不明であった $KNO_2$ ,  $NaNO_2$ 及び $CaCO_3$ の高圧相の誘電的性質を明らかにし, これらに関するいくらかの新知見を得た。更に $Cu(HCOO)_2 \cdot 4H_2O$ の相転移点での電気的性質の顕著な変化から, 圧力較正点として $Cu(HCOO)_2 \cdot 4H_2O$ の相転移点が有用であることを提案した。

## 謝

## 辞

本論文を結ぶにあたり、終始御指導、御鞭撻を賜った大阪大学犬石嘉雄教授に衷心より感謝の意を表すると共に本研究を行う端緒を開いて戴き本研究の遂行に際し種々御懇切な御指導、御協力を戴いた岐阜大学藤本三治教授に深く感謝の意を表わします。また本研究の遂行及び論文作成にあたり数々の有益な御指導を戴いた大阪大学吉野勝美助教授に深く感謝の意を表わします。

また本実験の遂行に際し御懇篤な御指導を戴いた大阪大学小泉光恵教授に深厚なる謝意を表わすと共に御懇切な御指導を戴いた大阪大学故川辺和夫教授に心から感謝の意を表わします。また本論文をまとめるに当り御指導賜った大阪大学三石明善教授に深く感謝の意を表わします。

また種々有益な御指導、御討論を戴いた岐阜大学清水宏晏助教授また実験の遂行に際し御懇切な御指導、御協力を戴いた名古屋大学高木豊教授及び緑川道夫氏及び工業技術院名古屋工業技術試験所第四課長中山登氏及び大阪大学島田昌彦助教授に深く感謝の意を表わします。

本研究の一部は岐阜大学大学院生水野徹氏、鵜飼仁四氏、坪井志計三氏、隅和憲氏、岡本元秀氏、浅野徹氏と共に行ったものでこの間の御協力に深く感謝致します。また本実験の遂行途上御懇切な御便宜・御激励を戴いた岐阜大学仁田昌二助教授・嶋川晃一助教授に感謝の意を表わします。

また種々有益な御討論・御助言を頂いた名古屋工業大学岡田健吉教授及び原子力研究所下司和男氏に深謝の意を表わします。

さらに研究上の便宜をはかって頂いた岐阜大学有馬泉教授、内田勝教授、岩崎晴光教授はじめ電気工学科電子工学科の教職員の方々に心より感謝の意を表わします。

## 附 録 A

A. 一軸性応力 ( $\sigma$ ) 下での反強誘電体に対する Gibbs 関数  $F$  は第 2 章での静水圧力下での反強誘電体に対する取り扱いと同様にして次式で与えられる。<sup>1, 2, 3)</sup>

$$\begin{aligned}
 F = & F_0(T) - V_0 \sigma - \frac{1}{2} S \sigma^2 + \frac{1}{2} (g\sigma + u) (P_m^2 + P_n^2) + \frac{1}{4} f (P_m^2 - P_n^2) \\
 & + \frac{1}{32} \xi (P_m^4 + P_n^4 + 6P_m^2 P_n^2) + \frac{1}{192} \zeta (P_m^6 + P_n^6 + 15P_m^4 P_n^2 + \\
 & 15P_m^2 P_n^4) - EP_m \qquad (A \cdot 1)
 \end{aligned}$$

ここで  $F_0(T)$  は温度と分極についての積分定数,  $V_0$  は熱膨張係数,  $S$  は弾性定数,  $g$  は電歪定数及び  $f$ ,  $u$ ,  $\xi$  及び  $\zeta$  は一般に  $T$  に依存する現象論的定数である。

自由エネルギー  $F$  を最小にする条件は次式で与えられる。

$$\frac{\partial F}{\partial P_m} = 0 \quad (A \cdot 2 a) \quad , \quad \frac{\partial F}{\partial P_n} = 0 \quad (A \cdot 2 b)$$

及び  $\frac{\partial^2 F}{\partial P_m^2} > 0$ ,  $\frac{\partial^2 F}{\partial P_n^2} > 0$ ,

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P_m^2} \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial P_n^2} - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial P_m \partial P_n} \right)^2 > 0 \quad (A \cdot 2 c)$$

誘電率  $\epsilon$  は  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r' = k \equiv \partial P_m / \partial E$  の関係から次式で得られる。

$$\begin{aligned}
 1/\epsilon_0 \epsilon_r' = & g\sigma + u + \frac{1}{2} f + \frac{3}{8} \xi (P_m^2 + P_n^2) + \frac{5}{32} \zeta (P_m^4 + P_n^4 + \\
 & 6P_m^2 P_n^2) \qquad (A \cdot 3)
 \end{aligned}$$

一方, 歪  $x$  は  $x = -\partial F / \partial \sigma$  の関係より, また転移点での自発歪  $\Delta x_0$  は常誘電相に関する条件  $P_m = P_n = 0$  及び反強誘電相に関する条件  $P_m = 0$  を用いて次式で得られる。

$$\Delta x_0 = \begin{matrix} x \\ P_m = P_n = 0 \end{matrix} \text{Para.} \quad - \begin{matrix} x \\ P_m = 0, P_n = P_{nc} \end{matrix} \text{Antiferro.} = \frac{1}{2} \left( g - \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial \sigma} \right) P_{nc}^2 \quad (A \cdot 4)$$

ここで  $P_{nc}$  は転移点での反強誘電的分極である。またエントロピー  $S$  は  $S = -\partial F / \partial T$  の関係により, 転移点でのエントロピー変化  $\Delta S_0$  は次式で与えられる。

$$\Delta S_0 = \begin{matrix} S \\ P_m = P_n = 0 \end{matrix} \text{Para.} \quad - \begin{matrix} S \\ P_m = 0, P_n = P_{nc} \end{matrix} \text{Antiferro.} = \frac{1}{2} \frac{1}{C} P_{nc}^2 \quad (A \cdot 5)$$

参 考 文 献

- 1) S. Fujimoto and N. Yasuda, Japan. J. appl. Phys. **15**, 595 (1976)
- 2) N. Yasuda, H. Shimizu, S. Fujimoto, Y. Inuishi and K. Yoshino,  
J. appl. Phys. **49**, 383 (1978)
- 3) J. Grindlay, An Introduction to the Phenomenological Theory of  
Ferroelectricity (Pergamon, Oxford, 1970)Ch. 5

## 附 録 B

B. 擬イジング・スピン模型は二つのポテンシャルの谷の中での陽子の秩序・無秩序状態を記述するのに利用される。この模型においては擬イジング・スピン演算子が重要な変数であり、陽子の秩序状態を記述する期待値  $\langle S^z \rangle$  を使って分極や誘電率等の物理量が計算される。Havlin 氏は<sup>1)</sup> KDP型水素結合結晶に関する横方向誘電率 (KDPにおける正方晶系 a 軸方向に沿う誘電率) に擬イジング・スピン模型を適用した。秩序状態での水素結合に沿って外部電界を印加すると、2種類の水素結合に別れる。1つは陽子が水素結合上の二つのポテンシャルの谷の中の高電界側にあり、+ bond で表わし、他は陽子が低電界側にあり、- bond で表わす (例えば図 5-7 参照)。従ってそのような異った物理的状态を記述するためには異なった秩序パラメータ ( $\langle S_{+z} \rangle$ ,  $\langle S_{-z} \rangle$ ) を使う。

このような2種類の水素結合の間の秩序パラメータの差が分極及び誘電率に主な寄与を与える。陽子以外の重いイオンの変位も分極に寄与するかも知れないが、分極は陽子の動きから直接計算できるものと仮定する。a 軸方向に電界を印加して、水素結合が+、- bonds に別れると分極 ( $P_a$ ) は次式によって与えられる。

$$P_a = N\mu (\langle S_{+z} \rangle - \langle S_{-z} \rangle)$$

ここでNは+あるいは- bonds の数で、 $\mu$  は水素結合上の陽子の運動に直接関係した有効双極子モーメントである。従って誘電率  $\epsilon$  は  $\epsilon = dP/dE|_{E=0}$  の関係から得られる。

一方、秩序・無秩序状態はトンネル積分  $\Gamma$ 、水素結合間の最隣接相互作用  $J_{ij}$  及び外部電界 E の項で記述され、そのハミルトニアン H は次式によって与えられる。

$$H = -\Gamma \sum_i S_i^x - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - 2\mu E (\sum_i^+ S_i^z - \sum_i^- S_i^z)$$

ここで  $S_i$  は擬イジング・スピン演算子及び  $\sum_i^+$ ,  $\sum_i^-$  は+、- bonds に渡って和が取られることを示す。平均場近似で  $\langle S_{+z} \rangle$  及び  $\langle S_{-z} \rangle$  についての解を求めるとき次の点を考慮する。即ち、 $\langle S_{+z} \rangle$  に関する表現においては電界は秩序状態を強める傾向にあるので、 $\mu E$  の項は正の符号をもつ。 $\langle S_{-z} \rangle$  に関する表現においては電界は秩序状態を弱める傾向にあるので、 $\mu E$  の項は負の符号をもつ。

### 参 考 文 献

- 1) S. Havlin, E. Litov, and H. Sompolinsky, Phys. Rev. B13, 4999 (1976)

# 研 究 業 績

## 主な発表論文

- 1) 静水圧下における強誘電性の現象論的解析  
電気学会論文誌 93-A, 8, pp. 361~368 (昭和48年)
- 2) The Pressure Dependence of the Dielectric Properties of Potassium Nitrite  
Japan. J. appl. Phys. 13, 4, pp. 735~736 (1974)
- 3) 静水圧下における強誘電体誘電損失の現象論的解析  
電気学会論文誌 94-A, 9, pp. 361~365 (昭和49年)
- 4) Measurement of Dielectric Property of Calcium Carbonate under Hydrostatic High Pressure by Liquid-Solid Hybrid System  
Japan. J. appl. Phys. 13, 11, pp. 1917~1918 (1974)
- 5) Pressure Dependence of Dielectric Conductivity of Some Inorganic Salts  
Japan. J. appl. Phys. 13, 12, pp. 2057~2058 (1974)
- 6) Liquid-Solid Hybrid Systemによる超高压力下の無機塩( $\text{KNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ )の誘電特性  
電気学会論文誌 95-A, 5, pp. 187~p193 (昭和50年)
- 7) Pressure Dependence of Some Electrical Properties of Antiferroelectric Cupric Formate Tetrahydrate  
Japan. J. appl. Phys. 14, 11, pp. 1821~1822 (1975)
- 8) Phenomenological Treatment of Antiferroelectric Transition under Hydrostatic Pressure  
Japan. J. appl. Phys. 15, 4, pp. 595~600 (1976)
- 9) Dielectric properties of cupric formate tetrahydrate under hydrostatic pressure  
J. Phys. D(Appl. Phys.) 10, pp. 97~103 (1977)
- 10) 高静水圧力下における反強誘電体蟻酸銅の誘電的性質  
電気学会論文誌 97-A, 1, pp. 14~18 (昭和52年)
- 11) Dielectric Properties of Rubidium Nitrate under Hydrostatic Pressure  
J. Phys. Soc. Japan 42, 3, pp. 911~915 (1977)
- 12) Effect of the uniaxial stress on the dielectric properties of

- antiferroelectric cupric formate tetrahydrate  
 J. Appl. Phys. **49**, 1, pp. 383~389 (1978)
- 13) Hydrostatic Pressure Effect on Phase Transitions of  $\text{PbHPO}_4$  and  $\text{PbHAsO}_4$   
 Japan. J. appl. Phys. **17**, 2, pp. 437~438 (1978)
- 14) Hydrostatic pressure effect on the phase transition of squaric acid  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$   
 J. Phys. C (Solid State Phys.) **11**, pp. L303~307 (1978)
- 15) Pressure - Induced Antiferroelectricity in Ferroelectric  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$   
 Phys. Rev. Lett. **41**, pp. 1311~1314 (1978)
- 16) Pressure and Temperature Dependence of Dielectric Properties of Squaric Acid  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$   
 Japan. J. appl. Phys. **18**, 8, pp. 1485~1492 (1979)
- 17) Pressure Effect on the Dielectric Properties of  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{TlD}_2\text{PO}_4$   
 Japan. J. appl. Phys. **18**, 8, pp. 1607~1608 (1979)
- 18) Antiferroelectricity of  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$  under hydrostatic pressure  
 J. Phys. C (Solid State Phys.) **12**, pp. L569~L572 (1979)
- 19) Switching behavior in the pressure - induced antiferroelectric phase of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$   
 J. Phys. D (Appl. Phys.) **12**, pp. L91~L94 (1979)
- 20) Pressure and temperature dependence of the dielectric properties of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$   
 Phys. Rev. **B20**, pp. 2755~2765 (1979)
- 21) Dielectric properties of  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{TlD}_2\text{PO}_4$  under hydrostatic pressure  
 J. Phys. D (Appl. Phys.) in press (1980)

### その他の発表論文

- 1) Phenomenological Treatment of Ferroelectricity under Hydrostatic Pressure

岐阜大学工学部研究報告 24, pp. 55 ~ 75 (1974)

- 2) Pressure Dependence of Dielectric Properties of Some Inorganic Salts

岐阜大学工学部研究報告 25, pp. 27 ~ 33 (1975)

- 3) Phenomenological Treatment of Antiferroelectric Transition under Hydrostatic Pressure

岐阜大学工学部研究報告 26, pp. 38 ~ 48 (1976)

## 国際会議

- 1) Dielectric Properties of Some Inorganic Salts under High Pressure  
Proceedings of the 4th International Conference on High Pressure,  
Kyoto 1974 (pp. 371~377)
- 2) Antiferroelectric Cupric Formate Tetrahydrate under High Pressure  
Ferroelectrics 11, pp. 341~344 (1976)  
IEEE Symp. on Applications of Ferroelectrics, Albuquerque  
1975
- 3) Phenomenological treatment of antiferroelectric transition under  
hydrostatic pressure  
The 5th International Conference on High Pressure Physics and  
Technology,  
Moscow 1975 ABSTRACTS pp. 132
- 4) Uniaxial-Stress Effect on the Phase Transition in the Layered  
Antiferroelectrics  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
Ferroelectrics 21, pp. 527~528 (1978)  
The Fourth International Meeting on Ferroelectricity,  
Leningrad 1977 ABSTRACTS pp. 282

## 学会一般講演

- 1) 高圧下における  $\text{NaNO}_3$  誘電率の直流電界依存性  
第14回高圧討論会講演要旨集 昭和47年 pp. 35~37
- 2) 高圧下における強誘電現象の解析  
第20回応用物理学関係連合講演会 昭和48年(春季) 29a-D-9
- 3) 高圧下における強誘電体誘電損失の現象論的解析  
第15回高圧討論会講演要旨集 昭和48年 pp. 135~137
- 4) 静水圧力下の  $\text{RbNO}_3$  の誘電的性質  
第16回高圧討論会講演要旨集 昭和50年 pp. 1~2
- 5) 静水圧下における反強誘電体蟻酸銅の誘電的性質  
第17回高圧討論会講演要旨集 昭和51年 2B01
- 6) 静水圧下における  $\text{RbNO}_3$  の誘電特性(相転移機構の考察及び現象論)  
日本物理学会秋の分科会 昭和51年 pp. 141
- 7) 一軸性圧力下の蟻酸銅四水和物の誘電特性  
日本物理学会春の分科会 昭和52年 pp. 119

- 8)  $\text{PbHPO}_4$  の相転移におよぼす圧力効果 (誘電特性)  
電気関係学会東海支部連合大会 昭和52年 pp. 115
- 9) スケアリック酸 ( $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ ) の相転移への静水圧力効果 (誘電特性及び熱膨張)  
第18回高圧討論会講演要旨集 昭和52年 pp. 171 ~ 172
- 10) Squaric Acid  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$  の相転移への圧力効果 (proton motion に基づく誘電特性の考察)  
日本物理学会第33回年会 昭和53年 pp. 73
- 11) 静水圧力下の  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  の誘電的性質  
第19回高圧討論会講演要旨集 昭和53年 pp. 29 ~ 30
- 12) 強誘電体  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  における圧力誘起反強誘電性 (I)  
日本物理学会秋の分科会 昭和53年 pp. 43
- 13) 静水圧力下における  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  の誘電的性質  
電気関係学会東海支部連合大会 昭和53年 pp. 148
- 14) 強誘電体  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  における圧力誘起反強誘電相 (II) ( $\text{CsD}_2\text{PO}_4$  をも含む)  
電気関係学会東海支部連合大会 昭和53年 pp. 151