

# 強誘電体の分類に関するノート

東大物性研 小林 謙 二

(5月29日受理)

## § 1. Introduction

強誘電体に関する代表的な教科書<sup>1)</sup>をみると、相転移の機構による分類として、変位型と整列・不整列型の2つの class があり、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  型の強誘電体は整列・不整列型に入っている。

所が、極く最近、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  にも確かに“soft mode”が存在することが、ラマン散乱の測定から大変見事に示された [ I. P. Kaminow and T. C. Damen: “Temperature Dependence of the Ferroelectric Mode in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ”: Phys. Rev. Letters. 20 (1968) 1105; ソ連の文献では, A. I. Stekhanov and E. A. Popova: “Low Frequency Vibrations in Ferroelectric  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ”: Fiz. Tverdovo Tela. 10 (1968) 415 ]

これは、明らかに今までの分類では説明できないことである。この小稿では、現時点における強誘電体の新しい分類表について述べてみたい。

## § 2. 強誘電体の分類

さて、 $\text{KDP}$  に  $c$  軸方向に偏りをもつ soft mode が存在するということはどういうことを意味するであろうか?  $\text{KDP}$  は Slater<sup>2)</sup> 以来いろいろと議論されてきたが、その相転移の物理的な描像は次のようなものである。すなわち、水素結合上のプロトンが double minimum potential 内で一方に整列することによって引き金を引かれて  $c$  軸方向に並んだ  $\text{K}$  と  $\text{P}$  イオンが polarization をつくるように変位して、一軸性 ( $c$  軸) の強誘電体となる。

このことから考えて、Kaminow らが観測した  $c$  軸方向に偏りをもつ soft mode  $\omega_0^2 \sim (T - T_c)$  は  $\text{K}$  と  $\text{P}$  イオンの polarization mode に対応しているように思われる。この点に関してだけならば、 $\text{BaTiO}_3$  における  $\text{Ti}$  イオンと  $\text{O}$  イオンとに対応しており、 $\text{KDP}$  は変位型の強誘

小林 謙二

電体<sup>3)</sup>と呼ぶこともできよう。

しかし、チタン酸バリウムのように、Ti—O の分極モードがそれ自身に内<sup>3)</sup>在する原因（格子振動の非線形性）によって不安定になるのに対して、KDP の K—P イオンの分極モードは、水素結合上のプロトンが order—disorder 転移で整列するために不安定になると考えられる。この機構は筆者の論文（J. Phys. soc. Japan. 24 (1968) 497）で詳しく論じた。このよう<sup>4)</sup>なことから、筆者は KDP は“混合型”の強誘電体に属するという考えを提唱した。つまり、KDP の相転移においては、その黒幕は水素結合上のプロトンであるが、強誘電性という檯舞台で活躍するのは、c 軸方向に存在する K と P イオンであると言える。以上のことから、次のような分類表を試みにつくることができる。

第1表 強誘電体・反強誘電体の相転移の機構による分類

機 構	代 表 的 な 物 質
変 位 型	BaTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , PbZrO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> , SbSI, GeTe, GeSn など
混 合 型	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , RbH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> , RbH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> , CsH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> および、その deuterated crystals.; LiH <sub>3</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , NaH <sub>3</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , TGS (推定)
整 列 ・ 不 整 列 型	NaNO <sub>2</sub> , HCl, HBr, HI (固体)(固体)(固体) および、その deuterated crystals など

この表からわかるように、NaNO<sub>2</sub> や solid hydrogen halides のように、初めから permanent dipole をもっている物質が、主に、整列・不整列型に属するように思われる。すなわち、NaNO<sub>2</sub> の場合には、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> の permanent dipole が 2 つのとりうる位置をもち、その order—disor-

5)

der 転移により強誘電性が生じ, solid hydrogen halides の場合には dipole の orientational な order-disorder 転移によって強誘電性が生ずる。<sup>6)</sup>

このように考えると, 強誘電体の分類は, その物質が最初から固有の permanent dipole をもっているかあるいは, イオンの変位によって dipole moment が induce されるかによって分けた方が良さそうにも思われる。これは以下に述べる誘電分散についても言える。

### § 3. 強誘電体の誘電分散について

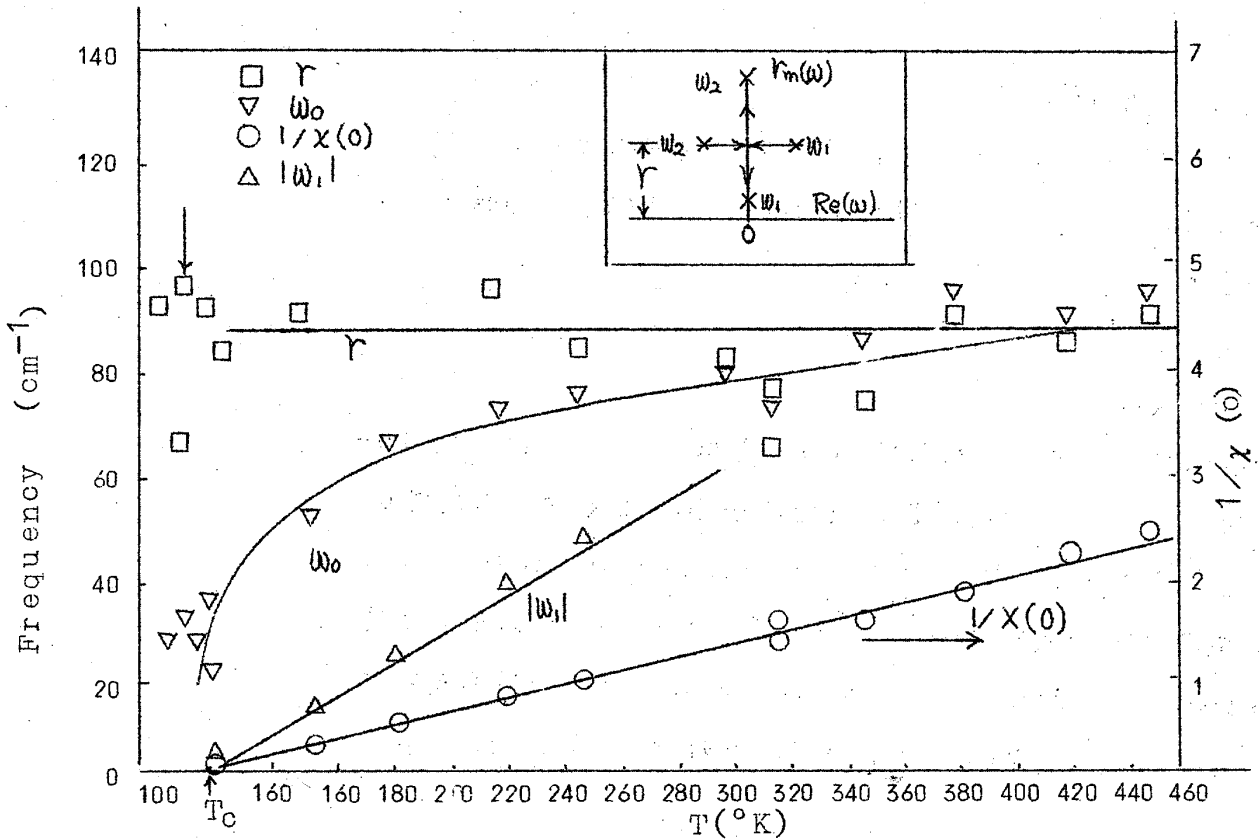
強誘電体の誘電分散について通常言われていることは, permanent dipole をもつものは Debye 型の分散を示し, また, 最近, よく論じられている Ising spin で記述できるような order-disorder 型のもの (Slater model) も Debye 型の誘電分散をする。<sup>7), 8)</sup> 一方, チタン酸バリウム型の変位型の強誘電体は, 格子振動の transverse optic mode の一つが不安定になり, これにより, 強誘電性が引き起されるので, それは resonance 型の誘電分散を示す。<sup>9)</sup>

所で, KDP は有名な Hill-Ichiki の測定<sup>10)</sup> により, その誘電分散が Debye 型になっているので, この点で KDP の "soft mode" の存在に疑いをいだく余地があった。しかし, この疑点は, KDP においては, relaxation effect が非常に大きいということで解決されそうである。

第 1 図には, Kaminow-Damen のラマン効果の測定結果から求めた誘電分散に関するパラメータの温度依存性を示した。ここで, dielectric susceptibility  $\chi_z(\omega)$  は実験誤差の範囲内で

$$\chi_z(\omega) = \frac{\omega_0^2 \chi(0)}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega 2\Gamma} \equiv \frac{\omega_1 \omega_2 \chi(0)}{(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)} \dots\dots \textcircled{1}$$

でよく表わされている。ただし,  $\omega_0$  は "soft mode" と呼べるもので,  $T_c$  の近傍では,  $\omega_0^2 \sim (T - T_c)$  の温度依存性を示し,  $\Gamma$  は damping constant である。これは, 明らかに共鳴型の分散である。しかし, この図をみてわかるように, KDP では, damping constant が非常に大きいので,



dielectric susceptibility (1) 式に現われるパラメータ  
の温度依存性の測定結果 (Kaminow - Damen)

もしも、測定周波数  $\omega$  が Hill - Ichiki の実験のように、microwave 領域下の低周波域であると、W. Cochran, 筆者および Kaminow - Damen も指摘しているように、①式で  $\omega^2$  の項が無視でき、誘電分散は  $\omega_0^2 / 2\Gamma$  ( $\sim (T - T_0)$ ) にピークをもつ Debye 型になる。<sup>4)</sup>

このように、KDP の誘電分散は resonance 型であるが、その damping constant が非常に大きいために、低周波域では近似的に Debye 型になると思われる。Hill - Ichiki の測定結果が single relaxation time では説明できず、relaxation time に gauss 分布を仮定して何とか説明できたのは、むしろこんな所に原因があるのではなかろうか？ 前記の表によると整列・不整列型の典型的な物質である NaNO<sub>2</sub> では、その誘電分散は、<sup>7)</sup> Yamada - Fujii - Hatta の測定によると、single relaxation time

を仮定して、非常にうまく説明されていることから考えると、今までおこなわれてきた Hill - Ichiki の distributed relaxation time をもつ<sup>11)</sup> 誘電分散の説明も、上で述べたような観点から、もう一度検討する必要があるように思われる。

最後に、最近の Umebayashi et al<sup>12)</sup> の KDP の  $T_c$  の圧力依存性も、単純な Slater モデルでは、その符号が反対になってしまい、プロトンの Overlap を考えないとうまく説明できないことが示されていることを述べておきたい。<sup>13)</sup>

以上、大変勝手な推定について述べてきたが、KDP の "soft mode" が確かに見つかったことは大変、画期的なことであり、これを機会に強誘電体を、もう一度整理することは是非必要なことのように思われる。諸賢の御批判をおおきたい。

## 文 献

- 1) W. Känzig : Solid State Physics, ed. Seitz and Turnbull (Pergamon Press 1957) vol. 4 ; 沢田正三 : 物性物理学講座 7 (共立出版)
- 2) J. C. Slater : J. Chem. Phys. 9 (1941) 16
- 3) W. Cochran : Advances in Physics., ed. N. F. Mott. (Taylor and Francis Ltd., London 1960) vol. 9. p. 387; ibid. vol. 10. p. 401
- 4) K. K. Kobayashi : Phys. Letters. 26A (1967) 55 ; J. Phys. Soc. Japan. 24 (1968) 497 ; 物性 1 月号 (1968) p. 11.
- 5) Y. Yamada, I. Shibuya and S. Hoshino : J. Phys. Soc. Japan. 18 (1963) 1594.
- 6) S. Hoshino, K. Shimaoka and N. Nilmura : Phys. Rev. Letters. 19 (1967) 1286 ; L. Tisza : Phys. Rev. 72 (1947) 161 ;

小林 謙二

- J. G. Powles : Trans. Faraday Soc. 48 (1952) 430 ;  
T. J. Krieger and H. M. James : J. Chem. Phys. 22 (1954)  
796.
- 7) Y. Yamada, Y. Fujii and I. Hatta : J. Phys. Soc. Japan.  
24 (1968) 1053 ;  
I. Hatta : J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 1043.
- 8) M. Suzuki and R. Kubo : J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 51 ;  
N. Matsudaira : J. Phys. Soc. Japan. 23 (1967) 262.
- 9) A. S. Barker and M. Tinkham : Phys. Rev. 125 (1962) 1527.
- 10) R. M. Hill and S. K. Ichiki : Phys. Rev. 130 (1962) 150.
- 11) K. Nishikawa : Progr. Thlor. Phys. 38 (1967) 305.
- 12) H. Umebayashi, B. C. Frazer, G. Shirane,  
W. B. Daniels : Solid State Commun. 5 (1967) 591.
- 13) R. Blinc and B. Zeks : Preprint.