副格子模型の硫安系強誘電体の相転移

北大理　小野寺　彰
菅田吉紀
塩崎洋一

Abstract

The Weiss theory was applied for ferroelectrics which consisted of many non-equivalent sublattices, particulary of two and three non-equivalent ones. The dielectric susceptibility of such systems showed different features from the usual Curie-Weiss law. The peculiar dielectric behavior of ferroelectrics in the family of ammonium sulfate was well explained by this model.

§1. *Introduction.*

Table I. 硫安系強誘電体の相，転移点(K)，格子定数(Å)と空間群。一次，二次の相転移は，各々〝1−st″，〝2−nd″ と示してある。硫安は phase II をもたない。K_2SeO_4 のphase IIIに於けるa，b，c は phase Ｉの値を意味する。＊は polar axis を意味する。

	PHASE III		PHASE II		PHASE I
$(NH_4)_2SO_4$	$Pna2_1-C_{2v}^{9}$ a=7.837 b=10.61 *c=5.967	223.5 1-st			$Pnam-D_{2h}^{16}$ a=7.782 b=10.636 c=5.993
$(NH_4)_2BeF_4$	$Pn2_1a-C_{2v}^{9}$ a=15.105 *b=10.482 c=5.910	177.2 1-st	Modulated	182.9 2-nd	$Pnam-D_{2h}^{16}$ a=7.646 b=10.430 c=5.918
K_2SeO_4	$Pna2_1-C_{2v}^{9}$ 3a,b,*c.	93.0 1-st	Modulated	129.5 2-nd	$Pnam-D_{2h}^{16}$ a=7.661 b=10.466 c=6.003

$(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2BeF_4$, K_2SeO_4 は硫安系強誘電体に属し，常誘電相では空間群が共に D_{2h}^{16} で同型の結晶構造を持つ。[1] 低温になると，強誘電性を示し，C_{2v}^{9} となるが，$(NH_4)_2SO_4$ は単位胞の大きさが変らないのに比べ，$(NH_4)_2BeF_4$，K_2SeO_4 の場合，各々 a 軸方向に二倍，三倍の超格子構造をとる。Table I にこれ等の物質の転移点と各相の空間群，格子定数を示してある。誘電的性質は互いに良く似ているが，従来の代表的な強誘電体である $BaTiO_3$，硫酸グリシン (TGS) 等とは非常に異っている。例えば，自発分極 (P_s) が小さく，感受率 (χ) の温度依存性が弱い。(Table II)

Table II. 誘電的データの比較。P_s [$\mu C/cm^2$], $\varepsilon_{max} = \varepsilon(T=T_c)$, C [deg.] と ΔS [cal./mol・K] ε_{max} は大体の大きさを表わす。

	Ps	ε_{max}	C	ΔS
$(NH_4)_2SO_4$	0.61	40	15.6	4.2
$(NH_4)_2BeF_4$	0.22	60	19	1.9
K_2SeO_4	0.14	100	30	
TGS	4.3	10^3	3260	1.1
$BaTiO_3$	29	10^4	150000	0.12
KH_2PO_4	21	10^4	3300	0.69

典型的な間接型強誘電体と言われる $Gd_2(MoO_4)_3$ に比べると，ある程度の温度変化を示し，Curie-Weiss 定数(C)が 10^1 度のオーダーで，Curie-Weiss 則が転移点近傍でしか成立しない。強誘電体では，平均場近似が Curie 点近傍まで良く成り立つ事が，実験的[2] にも，理論的[3] にも確かめられているが，上に述べた様な特異な振舞は，通常の Landau 流の現象論では説明出来ない。この様な特異性のため，近年さかんに研究が進められているが，全く相反するデータや解釈もなされている。例えば，硫安の P_s は，T_c (約 −50 ℃) 以下で一定値を示すものと，[4, 5] 温度とともに大きく変化し，ついには負の値をとるタイプのもの[6, 7] が報告されている。後者はフェリ誘電体に特有の現象である。

本稿の目的は，このフェリ的構造と誘電的振舞との関係を調べることにある。

最近，Dvorak-Ishibashi[8]により同様なモデルの取扱いがなされたが，あとでみる様に，彼らの取扱いは簡略化されすぎていると考えられる。以下では，フェリ的構造をもった多副格子系に，Weiss 理論を適用し，常誘電相に於けるχの振舞と，自由エネルギーへの温度依存の入れ方を考えた。

§2. *The Weiss Theory for Multi-Sublattice System.*

n個の副格子からなる強誘電体を考える。i 番目の副格子の分極を $p_i \neq p_j$ と仮定する。i 番目の副格子の原子又は分子に作用する局所場$(\mathrm{E_{eff}})_i$ は

$$(\mathrm{E_{eff}})_i = \mathrm{E} + \sum_{j=1}^{n} \lambda_{ij} p_j . \tag{1}$$

但し，Eは外場，λ_{ij} は分子場パラメータである。常誘電相では，p_i は

$$p_i = \frac{\mathrm{C_i}}{\mathrm{T}}(\mathrm{E_{eff}})_i = \frac{\mathrm{C_i}}{\mathrm{T}}\{\mathrm{E} + \sum_{j=1}^{n} \lambda_{ij} p_j\} . \tag{2}$$

$\mathrm{C_i}$ はi 番目の副格子のCurie-Weiss 定数，Tは系の平衡温度である。全分極$\mathbf{P}$は$(p_1 + p_2 + \cdots + p_n)$で与えられる。(2)式はマトリックス表示で一般的に

$$\boldsymbol{MP} = \mathrm{E}\boldsymbol{C} . \tag{3}$$

但し，

$$\boldsymbol{M} = \mathrm{T}\begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ & 1 & \\ & & \ddots \\ 0 & & & 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \mathrm{C_1} & & 0 \\ & \mathrm{C_2} & \\ & & \ddots \\ 0 & & & \mathrm{C_n} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} & & \\ & \lambda_{ij} & \\ & & \end{pmatrix} ,$$

$$\boldsymbol{P} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_n \end{pmatrix} , \quad \boldsymbol{C} = \begin{pmatrix} \mathrm{C_1} \\ \mathrm{C_2} \\ \vdots \\ \mathrm{C_n} \end{pmatrix} .$$

$\det\boldsymbol{M} \neq 0$ の時，p_j は Cramer の公式から得られる。

この系の dielectric susceptibility χ_pはこのp_jを用いると，

$$\chi_p = \frac{dP}{dE} = \frac{d}{dE}(p_1 + p_2 + \cdots\cdots + p_n).$$

で与えられる。Curie 点 (T_c) は，Tについての n 次式

$$\det \boldsymbol{M} = 0 \qquad \text{with}\ E = 0$$

の根のうち，正で最大の実根である。よって

$$\chi_p = \frac{C}{(T-T_c)} \cdot \frac{h^{n-1}(T)}{f^{n-1}(T)} \tag{4}$$

但し，$C = C_1 + C_2 + \cdots\cdots + C_n$ で，$h^{n-1}(T)$，$f^{n-1}(T)$ はTについて ($n-1$) 次の関数を意味する。これが n 個の副格子からなる系の基本的様子であるが，以下では $n = 2, 3$ の場合について具体的に考える。

2.1 *Two-sublattice model*

二副格子模型では Fig. 1 に示す様に，(i)単位胞内に二つの副格子がある時と，(ii)超格

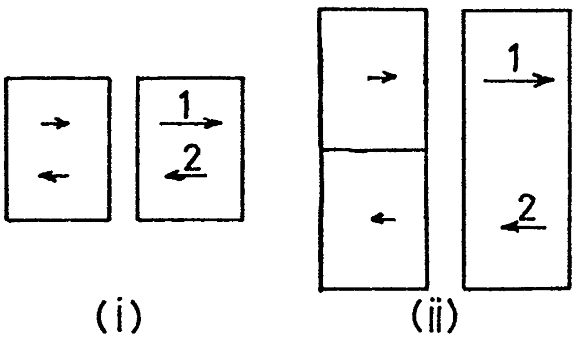

Fig. 1　二副格子模型図

(i)単位胞内に P_1，P_2 がある場合。(ii) $T < T_c$ で超格子構造をとる場合。(i)，(ii)とも左図が $T > T_c$，右図が $T < T_c$ の構造を示す。

子構造をとるためこの模型が適用される場合が考えられる。例えば，(i)は $(NH_4)_2SO_4$ (ii)は $(NH_4)_2BeF_4$ のモデルに対応する。

今 $n > 0$ として，λ_{ij} を

$$\lambda_{12} = -n,\quad \lambda_{11} = n\alpha,\quad \lambda_{22} = n\beta$$

で，n，α，βは温度によらないと仮定する。T_cはeq.(4)から

$$T_c = \frac{n}{2}\ \{(\alpha C_1 + \beta C_2) + \sqrt{(\alpha C_1 - \beta C_2)^2 + 4C_1 C_2}\}\ . \tag{5}$$

このT_cを用いると，χ_p^{-1}は

$$\chi_p^{-1} = \left(\frac{T-T_c}{C}\right)\cdot\ \{1 + g(T)\}\ . \tag{6}$$

と表わされる。但し，Cは二副格子モデルのCurie-Weiss定数，$g(T)$はCurie-Weiss則からのずれを示す補正項で，次の様に定義される。

$$C = C_1 + C_2$$

$$g(T) = \frac{T_c + T_0}{T-\theta}$$

$$T_0 = \frac{n}{C_1 + C_2}\ (2C_1 C_2 - \alpha C_1^2 - \beta C_2^2)$$

$$\theta = \frac{nC_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2}\ (2 + \alpha + \beta)$$

仮に，温度が十分に高い時，または$\alpha = \beta$かつ$C_1 = C_2$の時にはeq.(6)は，

$$\chi_p^{-1} = \frac{T + T_0}{C} \tag{7}$$

と表わす事が出来，これは良く知られたCurie-Weiss則である。$C_1 = C_2$，$\alpha = \beta$は反強誘電体の構造に対応している。ここで考えているフェリ的構造をもつ場合，$C_1 \neq C_2$，$\alpha \neq \beta$で，温度がT_cに近づくにつれeq.(7)からずれる。Fig. 2 にχ_pとχ_p^{-1}の温度依存性を示してある。変化が小さいまま，T_cに近づき，急激に誘電異常を示す。一見，間接型強誘電体のχの振舞と似ているが，弱いながらも，ある程度の温度変化をする。このモデルでは，χ_p^{-1}がeq.(7)の直線より下側にずれるのが特徴である。

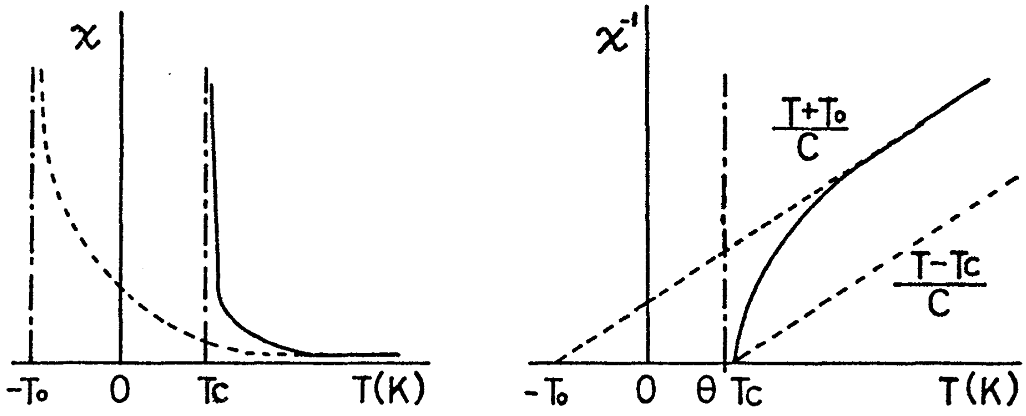

Fig. 2　Two-sublattice model に於ける χ と χ^{-1} の振舞

2.2　*Three-sublattice model*

多少複雑な取扱いになるが§2.1 と同様に考えられる。Fig. 3 に模型図を示してある。

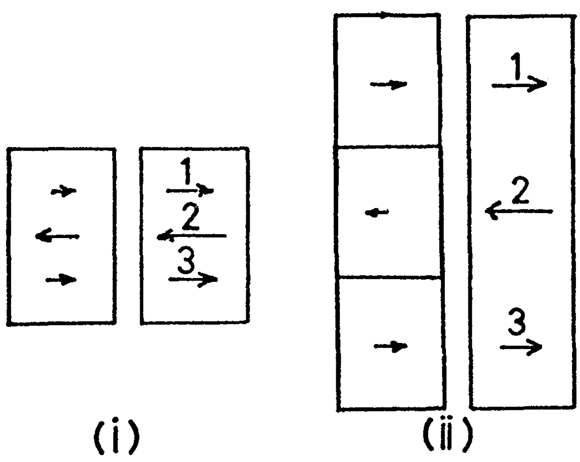

Fig. 3　Three-sublatticeの模型図。(i)単位胞内に P_1，P_2，P_3 がある時，(ii)超格子構造をとる時。(i)，(ii)とも，左図が $T>T_c$，右図が $T<T_c$ の構造を示す。

(ii)が K_2SeO_4 に対応する。eq.(4)から χ_p^{-1} は次式で与えられる。

$$\chi_p^{-1} = \frac{(T-T_c)}{C}\{1+g(T)\} \quad (8)$$

但し

$$C = C_1 + C_2 + C_3 .$$

$$g(T) = \gamma \frac{T+\zeta}{T^2+\theta T+\eta}$$

温度が十分高い時

$$\chi_p^{-1} = \frac{T-T_c+\gamma}{C} = \frac{T-T_0}{C} \tag{9}$$

$$T_0 = T_c - \gamma$$

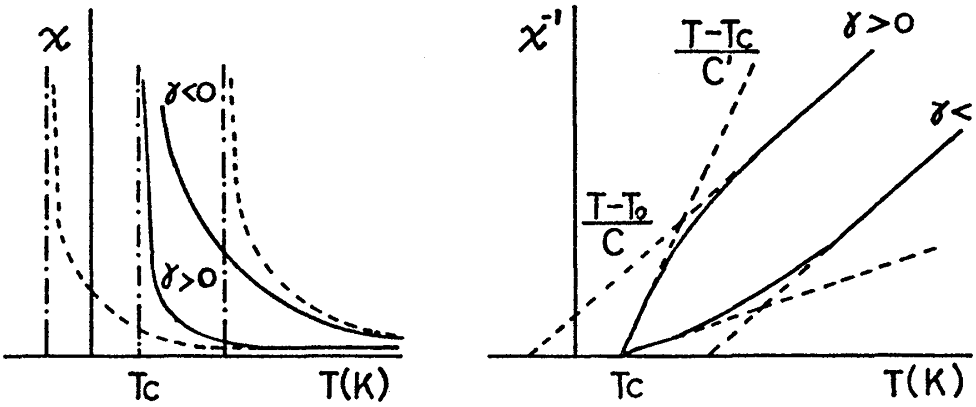

Fig. 4　Three-sublattice model に於ける χ, χ^{-1} の振舞

χ_p^{-1} は Fig. 4 に示す通り，$\gamma>0$ と $\gamma<0$ の場合が考えられる。$\gamma<0$ の場合は，二副格子の場合と異なり，eq.(9) の Curie-Weiss 則から上側にずれる。いずれの場合にも通常の Curie-Weiss 則とは，かなり異った温度変化をすることがわかる。

§3. *Reduction of the Curie-Weiss Constant.*

Figs. 2, 4 からわかる通り，Fig. 4 の $\gamma<0$ の場合を除くと，T_c 付近で χ_p^{-1} の傾きが大きくなり，見かけ上 Curie-Weiss 定数が小さくなる。二副格子模型では，eq.(6) を T_c 付近で展開すると

$$\chi_p^{-1} = \frac{T-T_c}{C}\left(1+\frac{T_c+T_0}{T_c-\theta}\right) - \frac{(T_c+T_0)}{C(T_c-\theta)^2}(T-T_c)^2 + \cdots\cdots \simeq \frac{T-T_c}{C'} \tag{10}$$

但し

$$C' \equiv C \frac{T_c - \theta}{2T_c + T_0 - \theta}$$

$$= \frac{\alpha C_1^2 + \beta C_2^2 - C_1 C_2 (\alpha + \beta + 4)}{2\sqrt{(\alpha C_1 - \beta C_2)^2 + 4C_1 C_2}} + \frac{C_1 + C_2}{2}$$

T_c の極く近傍では，Cより小さいC′なるCurie-Weiss定数をもったeq.(10)のCurie-Weiss則に従う。同様に三副格子模型で $\gamma > 0$ の時は，

$$\chi_p^{-1} = \frac{T_c^2 + (\theta + \gamma) T_c + \eta + \zeta\gamma}{C(T_c^2 + \theta T_c + \eta)} (T - T_c)$$

$$+ \frac{\gamma (T_c + \zeta)\{T_c^2 + (\theta - 2) T_c + \eta - \theta\}}{C(T_c^2 + \theta T_c + \eta)^2} (T - T_c)^2 + \cdots$$

$$\simeq \frac{T - T_c}{C'} \tag{11}$$

但し

$$C' = \frac{C(T_c^2 + \theta T_c + \eta)}{T_c^2 + (\theta + \gamma) T_c + (\eta + \zeta\gamma)}$$

ただ，今まで用いた T_c は二次転移に於けるCurie点であり，一次転移の場合この T_c よりも高温側で転移が起るため，これ等の C′ よりは大きい値をとる。しかし，いずれの場合に於ても正しいCurie定数は，T_c より十分離れた高温側の傾きから求められるべきである。

§4. *Free Energy and Susceptibility in the Ferrielectric State.*

ここでは，二副格子の場合のみ考える。§2でみた様に，フェリ誘電体では，一般に $C_1 \neq C_2$，$\alpha \neq \beta$ であるため，自由エネルギー F を P^2 の項まで書くと

$$f_1 P_1^2 + f_2 P^2 + n P_1 P_2$$

となる。但し

$$f_1 = \frac{1}{2C_1}(T - T_1), \quad T_1 = n\alpha C_1,$$

$$f_2 = \frac{1}{2C_2}(T - T_2), \quad T_2 = n\beta C_2$$

で，f_1，f_2 は異った温度依存性をする。だから Dvorak-Ishibashi [8] の Two-Nonequi－valent-Sublattice モデルでは，P_1^2 の係数にのみ温度依存性を入れているが，その様な取扱いはフェリ的な構造を十分反映していない。Pの高次項の扱い方は，構造の類似性から Kittel の反強誘電体の表式 [9] が，指針となると考えられる。ここでは

$$F = F_0 + f_1 P_1^2 + f_2 P_2^2 + nP_1P_2 + h(P_1^4 + P_2^4) + j(P_1^6 + P_2^6) \tag{12}$$

なるモデルを考える。これは，$f_1 = f_2$（即ち $C_1 = C_2$，$\alpha = \beta$）と置けばわかる様に，Kittel の反強誘電体の自由エネルギーとの実効的な違いは P^2 の項にのみあると考えた事に対応する。二次転移の時は

$$F = F_0 + f_1 P_1^2 + f_2 P_2^2 + nP_1P_2 + h(P_1^4 + P_2^4)$$

$T < T_c$ での P_1，P_2 を P_{1s}，P_{2s} とすると

$$P_{1s}^2 = \frac{1}{12h}\left\{(n - 3f_1 - f_2) + \sqrt{(n - 3f_1 - f_2)^2 - 3(4f_1f_2 - n^2)}\right\}$$

$$P_{2s}^2 = \frac{1}{12h}\left\{(n - f_1 - 3f_2) + \sqrt{(n - f_1 - 3f_2)^2 - 3(4f_1f_2 - n^2)}\right\}$$

で，この P_{1s}^2，P_{2s}^2 を用いると χ_f は

$$\chi_f = 2\,\frac{n - (f_1 + f_2) - 6(P_{1s}^2 + P_{2s}^2)}{n^2 - 2(f_1 + 6P_{1s}^2)(f_2 + 6P_{2s}^2)} \tag{13}$$

$P_{1s}^2 = P_{2s}^2 = 0$ とすると $n^2 = 4f_1f_2$ となる。これから T_c が求まるが，これは eq. (5) と一致する。また χ_f は T_c で発散する。

一次の相転移の時は，

$$F = F_0 + f_1 P_1^2 + f_2 P_2^2 + nP_1P_2 + h(P_1^4 + P_2^4) + j(P_1^6 + P_2^6)$$

で，$T < T_c$ の P_1，P_2 を P_{1s}，P_{2s} とすると χ_f は

$$\chi_f = 2\,\frac{n-(f_1+f_2)-6h(P_{1s}^2+P_{2s}^2)-15j(P_{1s}^4+P_{2s}^4)}{n^2-4(f_1+6hP_{1s}^2+15jP_{1s}^4)(f_2+6hP_{2s}^2+15jP_{2s}^4)}$$

相転移は χ_f が発散する以前に起るため，誘電異常は小さい。この時の転移エントロピー ΔS は

$$\Delta S = \left\{ \frac{P_{1s}^2(T_c)}{2C_1} + \frac{P_{2s}^2(T_c)}{2C_2} \right\}$$

で，通常の強誘電体の場合の，約2倍位の値をとると考えられる。

§5. *Discussions.*

$(NH_4)_2SO_4$ が Unruh[6] や Sawada *et al.*[7] が考えた様に，二副格子模型で表わされるフェリ的構造を持つならば，χ_p は Fig. 2 に示す振舞をする筈である。このような観点からデータを整理した例はないが，Oshima *et al.*[11] や Anistratov *et al.*[12] の結果は，フェリ性を示していると考えられる。一方，P_s の測定から初めてフェリ性を示唆した Unruh[10] の χ_p^{-1} のデータは，T_c から 0℃まで通常のCurie-Weiss 則が成立している。この様に，P_s だけでなく，χ_p にも二種の相反する報告があり，まるで二種の結晶がある様にさえ思われる。Fig. 5 は，この点を明らかにするため，我々の研究室でおこなったものである。結果は Oshima 等や Anistratov 等のものとほぼ同じで，Fig. 2 に示した振舞をしている。ε_0 の値に多少の不正確さを残すが，eq.(6) 中のパラメータの値は，大体 $C=2800$，$T_c=220$，$\theta=208$，$T_0=1386$ となる。これからわかる通り Curie-Weiss 定数は，TGSとほぼ同じで，この相転移は，二つの異なる温度依存をする双極子が，整列する事により起ると考えられる。また $P=P_1+P_2$，$q=P_1-P_2$ とし，Pが小さいから，Pについて二乗の項までとると，eq.(12) は

$$F = \frac{a}{2}q^2 + \frac{1}{4}\beta q^4 + \frac{1}{6}\kappa q^6 + \frac{b}{2}P^2 + fqP \tag{14}$$

と書ける。これは Dvorak[13] が導いたpseudo-proper ferroelectrics の自由エネルギーの表式と同じになる。但し，我々のモデルでは，係数 a，b，f が温度依存をする。

今まで見た様に，誘電率が弱い温度依存を示すこと，見かけ上，Curie-Weiss 定数が小さい事，転移エントロピー ΔS がTGSの約3.8倍位である事等，大体良く説明出来る。

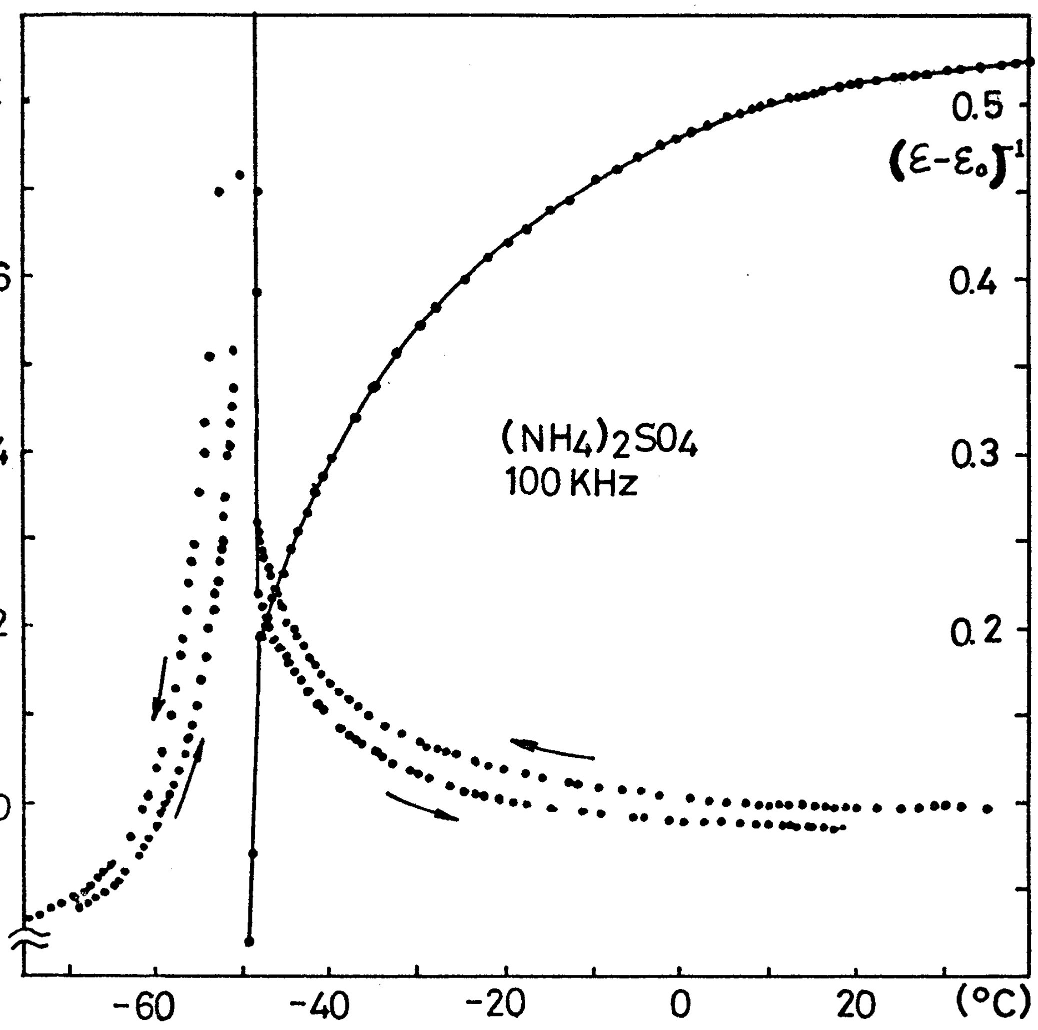

Fig. 5　$(NH_4)_2SO_4$ の誘電率（$f=100$kHz）．冷却時，加熱時の転移点は各々，-49.6 ℃，-49.4 ℃。(7)式のパラメータは大体 C= 2800，$T_c=220$，$\theta=208$　$T_0=1386$ である。

また $(NH_4)_2BeF_4$，K_2SeO_4 も同様のメカニズムの相転移をすると考えられ，この系の強誘電体に特徴的であった奇妙な誘電的振舞は，フェリ誘電性により良く説明される。フェリ構造を持つ多副格子系の χ は，通常の Curie-Weiss 則とは，かなり異なる。また，Figs. 1, 3 の構造は，分極が横波的な配置をとっていて，常誘電相でそれに対応したゆらぎが期待される。$(NH_4)_2BeF_4$ で観測される散漫散乱[14] はその様なものと考えられる。最近，$(ND_2)BeF_4$，K_2SeO_4 の中間相が incommensurate な相であると報告されている。[15),16]

ここでは，その点に対する考慮はなされていないが，一見奇妙に見えた，これ等の強誘電体の誘電的振舞は大体良く説明できる様である。

References

1) T. Mitsui et al. : Landolt-Börnstein New Series III/3 (Springer-Verlag).
2) T. Mitsui, E. Nakamura and M. Tokunaga : Ferroelectrics **5** (1973) 185.
3) M. Tokunaga and T. Mitsui : Ferroelectrics **11** (1976) 451.
4) S. Hoshino et al. : Phys. Rev. **112** (1958) 405.
5) T. Ikeda et al. : Phys. Status solidi (a) **16** (1973) 279.
6) H. G. Unruh : Solid State Commun. **8** (1970) 1951.
7) A. Sawada et al. : J. Phys. Soc. Japan **38** (1975) 1408.
8) V. Dvorak and Y. Ishibashi : J. Phys. Soc. Japan **41** (1976) 548.
9) C. Kittel : Phys. Rev. **82** (1951) 729.
10) H. G. Unruh : Phys. Letters **17** (1965) 8.
11) H. Ohshima and E. Nakamura : J. Phys. Chem. Solids **27** (1966) 481.
12) A. T. Anistratov and V. G. Martynov : Soviet Physics – Crystallography **15** (1970) 256.
13) V. Dvorak : Ferroelectrics **7** (1974) 1.
14) A. Onodera and Y. Shiozaki : to be published.
15) M. Iizumi et al. : private communication.
16) M. Iizumi and K. Gesi : private communication.