

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, particularly 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。K₂SeO₄ 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) ₂ SO 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) ₂ BeF ₄	Pn2 ₁ a-C _{2v} ⁹ a=15.105 *b=10.482 c=5.910	177.2 1-st Modulated	132.9 2-nd Pnam-D _{2h} ¹⁶ a=7.646 b=10.430 c=5.918
K ₂ SeO 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

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, 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, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は単位胞の大きさが変わらないのに比べ, $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, 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 [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$], $\epsilon_{\max} = \epsilon(T = T_c)$, C [deg.] と ΔS [cal./mol · K] $\epsilon_{\max}$ は大体の大きさを表わす。

	P_s	$\epsilon_{\max}$	C	ΔS
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.61	40	15.6	4.2
$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	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 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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°C) 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-Ishibashi⁸⁾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 $(E_{\text{eff}})_i$ は

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

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

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

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

$$\mathbf{MP} = \mathbf{EC}. \quad (3)$$

但し、

$$\mathbf{M} = T \begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ & 1 & \\ & & \ddots \\ 0 & & & 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} C_1 & & 0 \\ & C_2 & \\ & & \ddots \\ 0 & & & C_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_{1j} \\ \lambda_{2j} \\ \vdots \\ \lambda_{nj} \end{pmatrix},$$

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

$\det \mathbf{M} \neq 0$ 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、

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

で与えられる。Curie 点 (T_c) は, T についての n 次式

$$\det \mathbf{M} = 0 \quad \text{with } E = 0$$

の根のうち, 正で最大の実根である。よって

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

但し, $C = C_1 + C_2 + \cdots + C_n$ 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

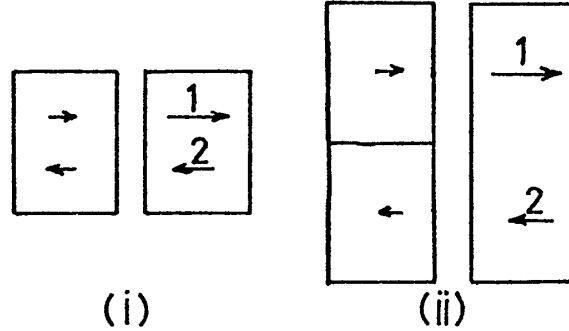


Fig. 1 二副格子模型図

(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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (ii)は $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ 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

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

この T_c を用いると、 χ_p^{-1} は

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

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。

$$C = C_1 + C_2$$

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

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

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

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、

$$\chi_p^{-1} = \frac{T + T_0}{C} \quad (7)$$

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。

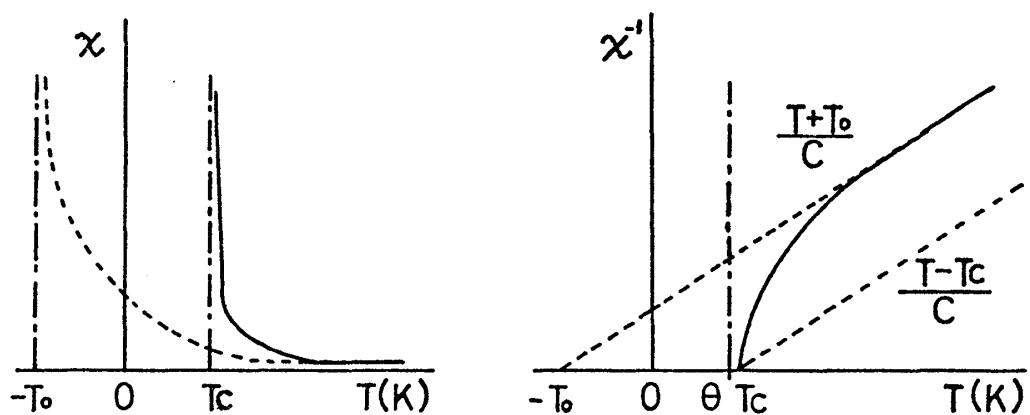


Fig. 2 Two-sublattice model に於ける χ と χ^{-1} の振舞

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。

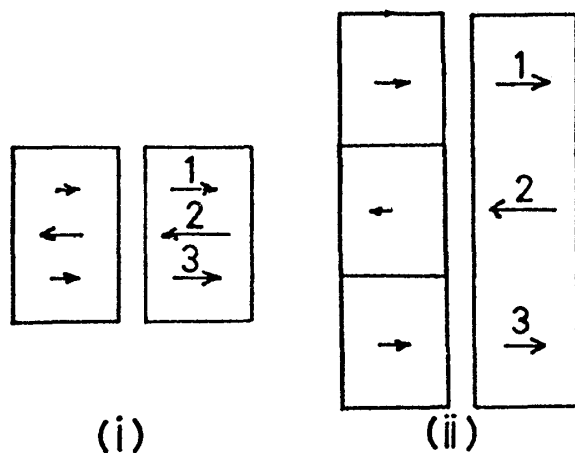


Fig. 3 Three-sublattice の模型図。(i) 単位胞内に P_1, P_2, P_3 がある時, (ii) 超格子構造をとる時。(i), (ii) とも, 左図が $T > T_c$, 右図が $T < T_c$ の構造を示す。

(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

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

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

温度が十分高い時

$$\chi_p^{-1} = \frac{T - T_c + r}{C} = \frac{T - T_0}{C} \quad (9)$$

$$T_0 = T_c - r$$

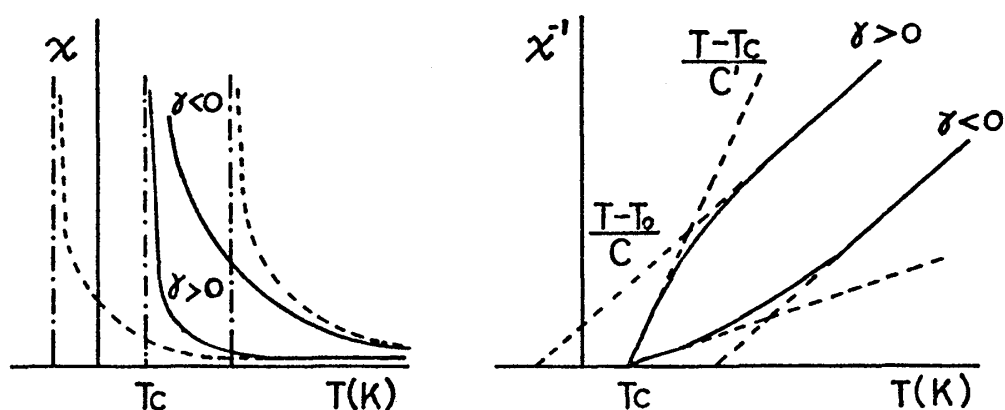


Fig. 4 Three-sublattice model に於ける χ , χ^{-1} の振舞

χ_p^{-1} は Fig. 4 に示す通り, $r > 0$ と $r < 0$ の場合が考えられる。 $r < 0$ 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 $r < 0$ 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

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

但し

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

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

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 $r > 0$ の時は，

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

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

$$\simeq \frac{T - T_c}{C'} \quad (11)$$

但し

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

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

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

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-Ishibashi⁸⁾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

$$F = F_0 + f_1 P_1^2 + f_2 P_2^2 + n P_1 P_2 + h (P_1^4 + P_2^4) + j (P_1^6 + P_2^6) \quad (12)$$

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

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

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

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

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

で, この P_{1s}^2, P_{2s}^2 を用いると χ_f は

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

$P_{1s}^2 = P_{2s}^2 = 0$ とすると $n^2 = 4f_1 f_2$ 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,

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

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 $- \Delta S$ 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.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が Unruh⁶⁾ 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 Unruh¹⁰⁾ の χ_p^{-1} のデータは, T_c から 0°C 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

$$F = \frac{a}{2} q^2 + \frac{1}{4} \beta q^4 + \frac{1}{6} \kappa q^6 + \frac{b}{2} P^2 + f q P \quad (14)$$

と書ける。これは Dvorak¹³⁾ 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。

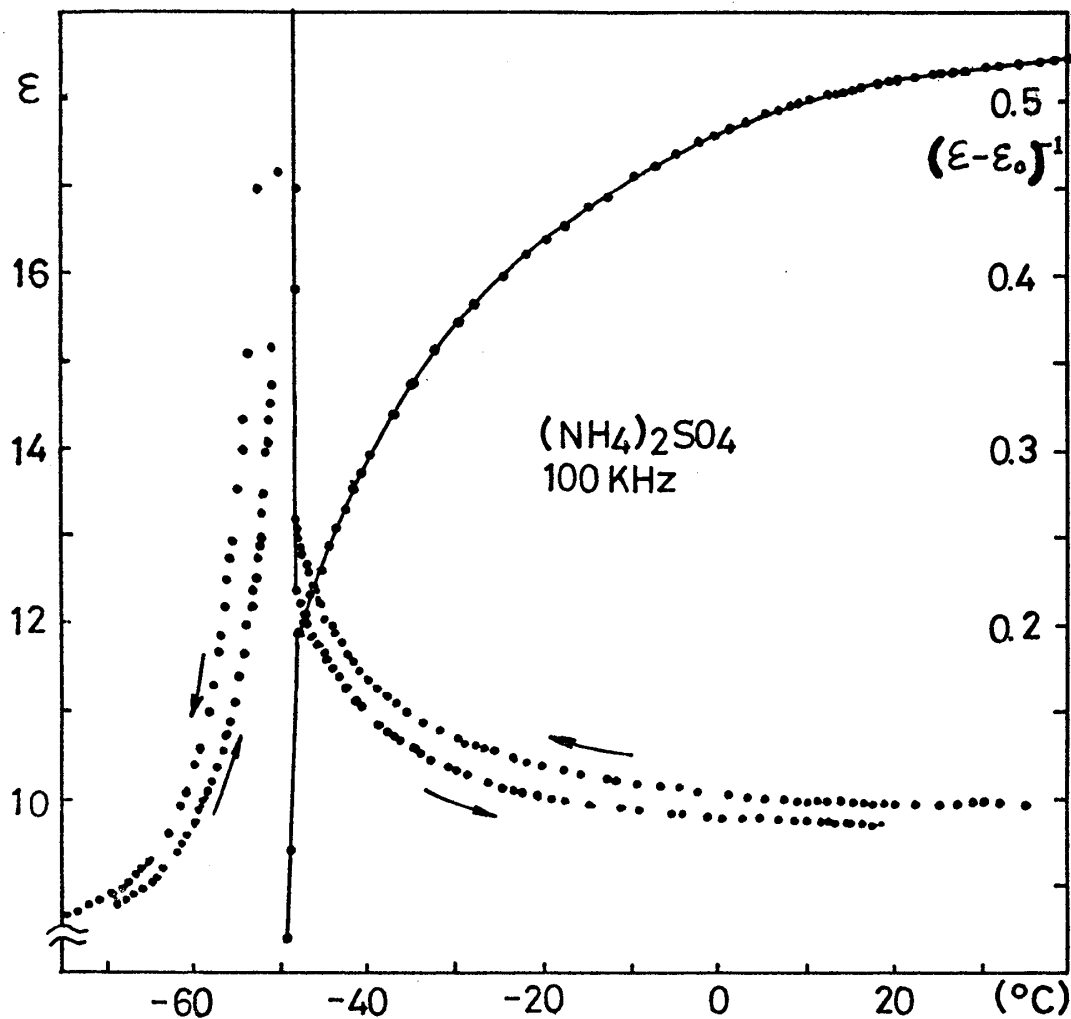


Fig. 5 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の誘電率 ($f = 100\text{kHz}$) . 冷却時, 加熱時の転移点は各々, -49.6°C , -49.4°C . (7)式のパラメータは大体 $C = 2800$, $T_c = 220$, $\theta = 208$, $T_0 = 1386$ である。

また $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, K_2SeO_4 も同様のメカニズムの相転移をされると考えられ, 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。 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ 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, $(\text{ND}_2)_2\text{BeF}_4$, K_2SeO_4 の中間相が incommensurate な相であると報告されている。^{15), 16)}

小野寺彰, 菅田吉紀, 塩崎洋一

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.