

間接型強誘電性の圧力効果

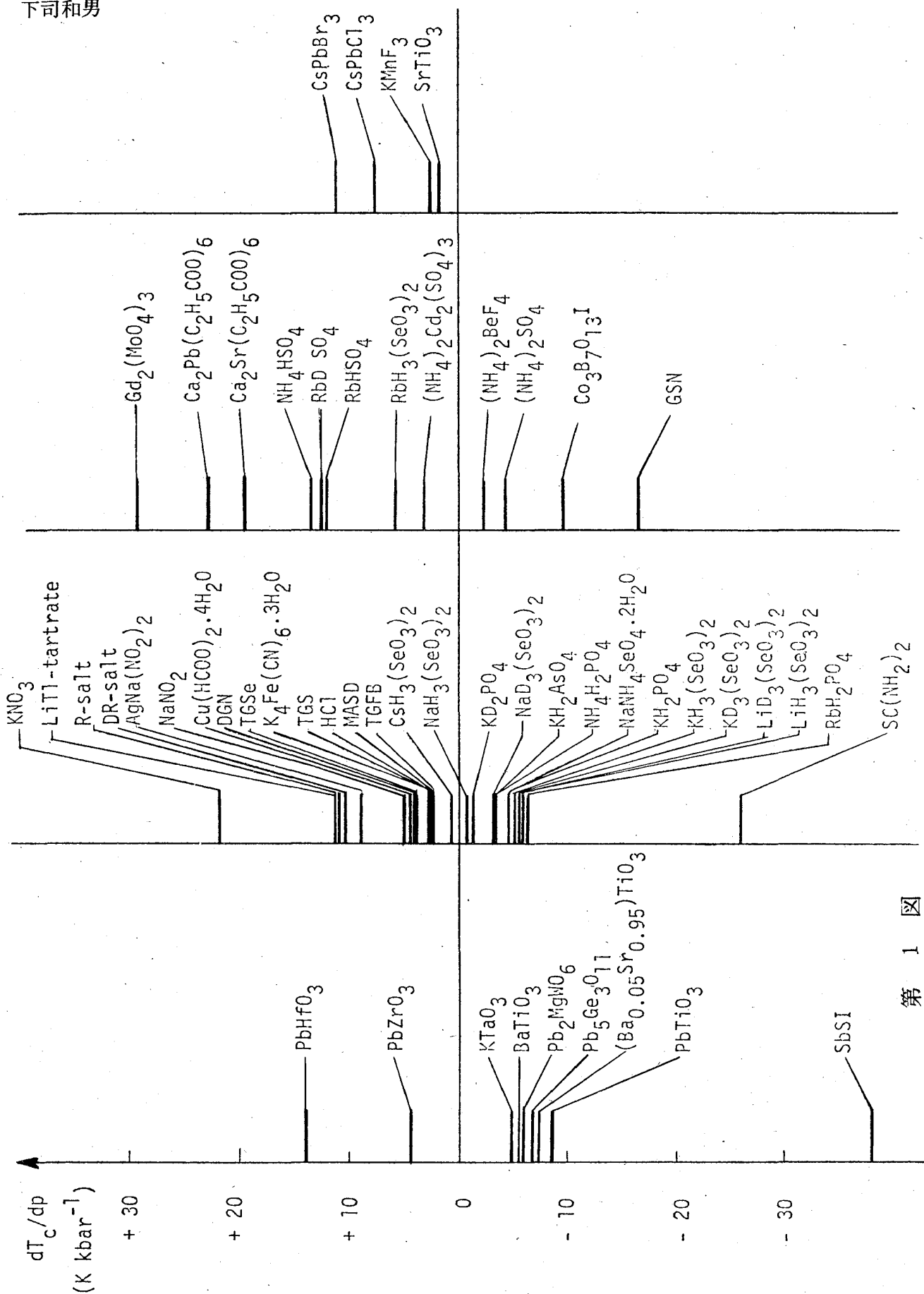
原 研 下 司 和 男

§ 1. 転移点の圧力効果と強誘電体の型に関連があるか

第1図に強誘電体とその周辺物質の Curie 点 T_c (非強誘電体に対しては最高の相転移温度) の静水圧 p に対する変化率 $(dT_c/dp)_{p=0}$ を示す。この図から強誘電体の型と $(dT_c/dp)_{p=0}$ の値の間に何らかの相関が見出されるであろうか。言い換えれば Curie 点の圧力効果は強誘電性の機構を反映しているだろうか。perovskite 型結晶に限れば zone-center soft phonon の凍結に対しては $(dT_c/dp)_{p=0}$ は負、zone-boundary soft phonon の凍結に対しては正であるといえる。KDP 型強誘電体は例外なく $(dT_c/dp)_{p=0} < 0$ である。典型的な間接型強誘電体が属する Nakamura ら¹⁾ の group III 強誘電体については大体 $(dT_c/dp)_{p=0} > 0$ のものが多いが、boracite, 硫安グループ, 硝酸銀グリシン (GSN) などの例外も多い。間接型強誘電体のミクロな機構と Curie 点の圧力効果との相関の存否は今後の問題であろうが、現状では高压効果から直ちに直接型/間接型の判定をくだすことは無理である。なお、従来経験的に言われてきた、秩序-無秩序型では静水圧に対して Curie 点が増加し、変位型および水素結合型では低下するという法則²⁾についても多くの誘電体についての data が集まった今日、再検討する必要があるであろう。

§ 2. 間接型強誘電体の圧力効果の特徴

直接型強誘電体の現象論で自由エネルギーの P^4 以上の展開係数を温度・圧力によらない定数とすれば、静水圧 p の効果は常誘電 Curie 温度を $-(CQ/2\pi) \cdot p$ だけ変化させるだけである。(Q : 体積圧電係数, C : Curie 常数) 従って直接型強誘電体の高压下の誘電性は Curie 温度 T_c を合わせることによって常圧でのそれと合い重なることになる。このことは $B_a T_i O_3$, TGS でよい近似で成立っている。²⁾ 他方、間接型強誘電体の現象論から導びかれる高压効果では、一般に平衡状態での Curie 点 T_c の圧力係数は T_0 のそれと等しくならない。³⁾ このため、 C_0-I -boracite でみられる Curie 点の温度履歴の圧力変化、³⁾ $NH_4 HSO_4$,⁴⁾ $Rb DSO_4$ ⁵⁾ にみられる T_c で



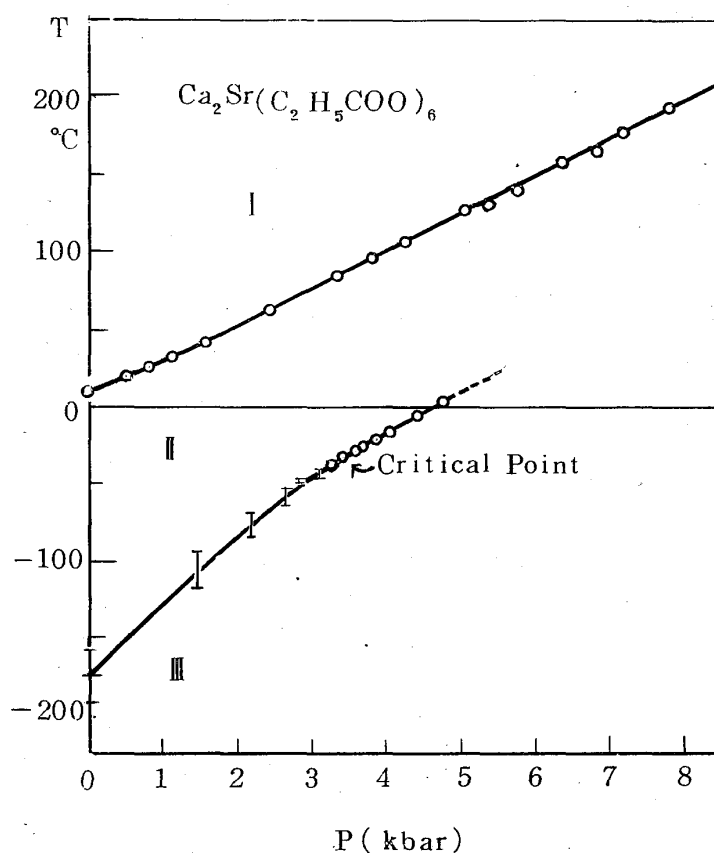
第 1 図

の誘電率のピーク値の顕著な圧力変化が生ずる。体積圧電係数 Q は、自発体積歪み $(\Delta v)_s$ と自発分極 P_s から $(\Delta v)_s / P_s^2$ ($\equiv Q^P$) (常誘電相は非圧電性であるとする。), または体積歪みの分極についての二次微係数 $(\partial^2 \Delta v / \partial P^2)_{E=0}$ ($\equiv Q^d$) で与えられる。直接型強誘電体では $Q^P = Q^d$ で、温度変化は小さい。これに反して間接型強誘電体では一般に $Q^P > Q^d$ で、 Q^d は温度変化が (特に Curie 点附近で) 大きい。⁶⁾ Q として Q^P を用いれば $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$,⁷⁾ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ⁸⁾ などの間接型強誘電体でも直接型強誘電体と同じく $(dT_c/dp)_{p=0} = -(CQ/2\pi)$ でよく実測値が表わされる。 NaNO_2 は Curie 常数の大きさからは直接型強誘電体に属すると考えられるが、 $Q^d \neq Q^P$ で Q^d の温度変化が大きく、電歪と圧力効果に関する限り $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$ と同様な間接型強誘電体の現象論で整理出来る。⁹⁾ ただし、 NaNO_2 の強誘電性が真に間接型の機構をもつか否か、間接型であるとすれば相転移の order parameter は何かという問題は明らかでない。

§ 3. $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$

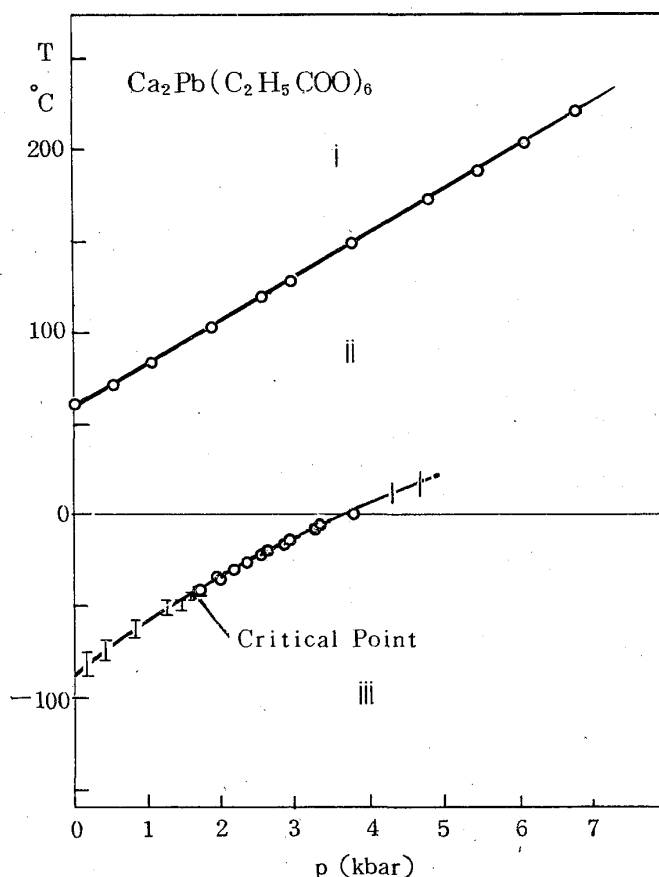
型化合物の圧力効果

間接型強誘電体の興味ある圧力効果の例として $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$, $\text{Ca}_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$ の場合がある。¹⁰⁾ このふたつの物質は共に常圧で三つの相 (高温側から I, II, III 相とよぶ) をもつ。 Ca_2Sr -塩の II 相は強誘電性であるが、 Ca_2Pb -塩では現在のところ強誘電性が見出されていない。 Ca_2Pb -塩の II 相は、これまで Ca_2Sr -塩の I 相と同型であると信じられ^{11,12)} 点群 D_{4h} に属する non-polar な構造と



第 2 図

みられていた。しかし、第2、第3図に示すように、このふたつの塩の圧力相図は細部に至るまで極めて著るしい類似を示す。詳細は省てが高压下の相転移にともなう誘電異常も両者の間に強い類似性が認められる。従って従来の考えとは異なり、 Ca_2Pb -塩のⅠ、Ⅱ、Ⅲ相を Ca_2Sr -塩のⅠ、Ⅱ、Ⅲ相にそれぞれ対応させるのが自然である。即ち、 Ca_2Pb -塩のⅡ、Ⅲ相は polar であろうと予想される。実際 Ca_2Pb -塩のⅡ、Ⅲ相が焦電性であることが最近見出され、¹³⁾ 高压実験からの予想が裏書きされた。また、強誘電



第 3 図

相転移とは直接関係ないが、これらの塩のⅡ-Ⅲ相転移の一次転移性が消失する臨界点は、固体の相転移では Ce の α - γ 転移¹⁴⁾がほとんど唯一の例となる liquid-gas 型臨界点である可能性があり、比較的近い圧力で実現することと共に興味深い。

参 考 文 献

- 1) E.Nakamura, T.Mitsui and J.Furuichi: J.Phys. Soc. Japan 18 (1963) 1477.
- 2) G.A.Samara: Advances in High Pressure Research (Academic Press, N.Y., 1969) Vol.3, p.155.
- 3) J.Fousek, F.Smuthy, C.Frenzel and E.Hegenbarth: Ferroelectrics 4 (1972) 23.

- 4) I.N.Polandov, V.P.Mylov and B.A.Strukov: Soviet Physics - Solid State 10 (1969) 1754.
- 5) K.Gesi and K.Ozawa: Unpublished data.
- 6) J.Kobayashi, Y.Enomoto and Y.Sato: Phys. Status solidi (b) 50 (1972) 335.
- 7) K.Gesi and K.Ozawa: Japan. J.appl. Phys. 12 (1973) 1287.
- 8) S.Tsunekawa, Y.Ishibashi and Y.Takagi: J.Phys. Soc. Japan 33 (1972) 862.
- 9) K.Gesi: Phys. Status solidi (a) 15 (1973) 653.
- 10) 下司和男, 小沢国夫: 物理学会分科会, 1973.11.23, 於慶大
- 11) E.Ferroni and P.Orioli: Z.Krist. 111 (1959) 362.
- 12) N.Nakamura, H.Suga, H.Chihara and S.Seki: Bull. Chem. Soc. Japan 38 (1965) 1779.
- 13) T.Ôsaka, Y.Makita and K.Gesi: to be published.
- 14) A.Jayaraman: Phys. Rev. 138 (1965) A179.

(NH₄)₂SO₄ 性異常

東北大工 池田拓郎

我々は71年はじめ頃から硫安の弾性を取りあげているが、それは、普通の誘電転移によっては扱えないような「異様な強誘電体」では弾性異常が機構解明の緒口を与えるのではなかろうかと考えたからである。硫安については、古く神吉等によって誘電異常が報じられ、星埜等によってその強誘電性が見出された。硫安が普通の強誘電体と異なることは、前から云われて居り、中村等の分類では、ACSやDSPと同じグループⅢに属している。硫安が improper であることを最初に指摘したのは小林であろう。ただし、我々は硫安を improper という意味でとりあげたのではなく、一般に結晶学的