

誘電分散からみた強誘電性相転移

静岡理科大学

出口 潔

§ 1. はじめに

多くの強誘電体は、強誘電性相転移点付近で分極の揺らぎの増大を生じる。この分極揺らぎの静的・動的な挙動の中に、相転移機構を解明するための重要な手がかりが隠されている。誘電分散の研究では、複素誘電率の周波数依存性を通して、この分極揺らぎの特徴を調べる。複素誘電率の周波数依存性を調べる方法としては、マイクロ波・ミリ波分光、遠赤外、赤外、ラマン、ハイパーラマン分光などがあり、それぞれの特徴を活かした研究が活発に行われている。¹⁾

マイクロ波・ミリ波分光の特徴は、複素誘電率 $\epsilon(\omega)$ の実数部 $\epsilon'(\omega)$ と虚数部 $\epsilon''(\omega)$ の両方を直接測定できる点にある。かつて、マイクロ波・ミリ波領域での誘電率は、測定周波数ごとに、異なるサイズの導波管を用いて立体回路を組んで測定されるのが普通であった。このために測定周波数ポイントは少数に限られ、また、測定値に比較的大きな誤差が含まれた。最近、マイクロ波インピーダンスアナライザーやネットワークアナライザーを用いた複素誘電率測定方法が広く用いられるようになってきた。この方法では、周波数を広い領域にわたってほぼ連続的に変化させて複素誘電率を測定することができる。また、従来の方法に比べて、測定精度も格段に向上した。この特徴を活かして、いくつかの強誘電体の相転移機構の解明が進められている。

講義では、インピーダンスアナライザーやネットワークアナライザーを用いた複素誘電率測定方法を簡単に説明し、その実験例として $(\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{CaCl}_2$ (略称 TSCC), PbHPO_4 (略称 LHP), $\text{LiTiCl}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (略称 LTT) における誘電分散の研究を紹介する。

§ 2. インピーダンスアナライザー、ネットワークアナライザーによる複素誘電率測定

マイクロ波インピーダンスアナライザーは、回路網のマイクロ波に対する反射特性を、また、ネットワークアナライザーは反射・伝送特性を測定する装置である。結晶の誘電特性は反射特性からも伝送特性からも得られるが、試料ホルダーの構造が簡単で済む反射特性の測定から求められる場合が多い。従来の立体回路による測定と同

様に、入射波に対する反射波の振幅比と位相差（この両者を併せて反射係数と呼ぶ）を測定し、それから試料の複素インピーダンスを求める。

インピーダンスアナライザーやネットワークアナライザーでは、入射波の一部を基準波として取りだし、反射波をその基準波と比較して振幅比と位相差を求める（比測定）。このために、信号源の周波数特性やソース SWR に起因する誤差を小さく抑えることができる。また、反射係数が予め分かっているいくつかの標準デバイスを用いて測定系の校正を行うことにより、高周波特有の様々な誤差を適切に補正できる。さらに、信号源としてスイーパーを用いて周波数を掃引すれば、広い周波数にわたるデータを短時間のうちに得る事ができる。現在私が使っているネットワークアナライザーの場合、45 MHz から 20 GHz の間の約 800 点の周波数における測定が 1 分前後で終了する。この高速の掃引機能は、特に、温度変化が著しい相転移点近傍で、誘電分散の温度依存を詳しく調べたいときに威力を発揮する。

§ 3. 臨界緩和モードとソフトモード

強誘電体の相転移機構は、永久電気双極子の配向による“秩序－無秩序型”と、格子振動の不安定性による“変位型”とに大別されて議論されている。²⁾ 原子・分子が複数の安定位置を持ち、一つの安定位置から他の安定位置へ移る際に活性化過程を伴う場合には、秩序－無秩序型に分類される。これに対して、原子・分子の位置が変化する際に活性化過程を伴わない場合には変位型に分類される。しかし、現実の強誘電体中の原子・分子の運動が活性化過程を伴うかどうかは程度の問題である。この辺りを考える上で、秩序－無秩序型と変位型の両方を統一的に扱った理論³⁾が参考になる。

典型的な秩序－無秩序型相転移あるいは典型的な変位型相転移に対する簡単な相転移モデルからは、それぞれ、次のような特徴を持つ誘電分散が予想される。¹⁻³⁾

典型的な秩序－無秩序型相転移は、臨界緩和（critical slowing-down）を示す緩和型誘電分散を伴う。複素誘電率 $\epsilon(\omega)$ は Cole-Cole 円弧則に従う。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{\beta}} \quad (1)$$

ここで、 ϵ_s は静的誘電率、 ϵ_{∞} は分散終了後の高周波誘電率、 τ は緩和時間、 β は緩和時間の分布の程度を表すパラメーターである。分散強度 $\epsilon_s - \epsilon_{\infty}$ と緩和時間 τ は、それぞれ

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{C}{T - T_0}, \quad (2)$$

$$\tau = \tau_0 \frac{T}{T - T_0}, \quad (3)$$

に従う。 T_0 は外挿キュリー温度である。

これに対して、典型的な変位型相転移では、格子振動モードの一つが不安定になることによる次のような共鳴型分散が予想される。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}. \quad (4)$$

式中の ω_0 は不安定モード（ソフトモード）のモード周波数、 Γ はその減衰定数である。分散強度は（2）式に従い、また、ソフトモード周波数は

$$\omega_0^2 = \alpha(T - T_0) \quad (5)$$

に従う。

実験結果を得たら、まず、その結果が（1）式に従うか、（4）式に従うか、それとも、いずれにも従わないかを判断しなければならない。もし、十分に広い周波数領域にわたって高精度の実験結果が得られているならば、その判断はそれほど困難ではないだろう。しかしながら多くの場合、限られた周波数領域における、ある程度の測定誤差を含む実験結果をもとにして、この判断を行わなければならない。時として、誤った判断をしてしまうことも起こりうる。

§ 4. 研究例

4-1 $(\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{CaCl}_2$ (略称 TSCC)

TSCC は約 127 K で二次の強誘電性相転移をする。Curie-Weiss 定数が約 70 K と小さく、また、転移エントロピーが $4.26 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ と比較的大きいことから、秩序—無秩序型強誘電体と考えられていた。ところが、Prokhorova 等⁴⁾ がラマン散乱のよって、Kozlov 等⁵⁾ がサブミリ波分光によって、変位型相転移の特徴であるソフトモードを観測した。相転移温度近く数度の領域を除く広い温度で、ソフト化する共鳴型誘電分散が明瞭に測定されている。一方、これらの研究とほぼ同時期に、マイクロ波領域の誘電分散実験⁶⁾ が行われた。その結果、秩序—無秩序型相転移の特徴である臨界

緩和モードが相転移温度近傍 ($-0.2 \text{ K} < T - T_c < 0.5 \text{ K}$) で見い出された。これらの一連の研究によって、TSCC はソフトモードと臨界緩和モードの両方が観測される強誘電体として注目された。その後の実験的、理論的研究から、これらの実験事実に対して次の3通りの解釈が出された。

- (a) ソフトモードと臨界緩和モードの、2種類の不安定モードが共存する。
- (b) ソフトモードが相転移を引き起こしている。観測されている緩和モードは、相転移点に近づくにつれて過減衰になったソフトモードである。
- (c) 臨界緩和モードが相転移を引き起こしている。観測されているソフトモードは、相転移にとって本質的(?)ではない。

実験結果の解釈がこのように分かれた主な原因は、実験されたサブミリ波分光の周波数帯 (約 30 GHz 以上) とマイクロ波分光の周波数帯 (約 1 GHz 以下) の間に、隙間の周波数帯があった事である。そこで、マイクロ波分光の測定周波数領域を 20 GHz まで広げて、誘電分散の実験を再び行った (金沢工大・堀岡雅清、柳原弘和両氏との共同研究)。その結果、上記 (b) の解釈が妥当であるとの結論を得た。

以前から、相転移点付近で過減衰になったソフトモードが緩和モードとして観測される可能性が指摘されていた。TSCC は、その珍しいケースだったようである。現段階の実験結果・解析結果は、金沢工大・柳原氏の修士論文⁷⁾に詳しく記載されている。

4-2 PbHPO₄ (略称 LHP)

LHP は約 38 °C で二次の相転移をする強誘電体である。結晶中の水素を重水素に置換すると、相転移温度は 100 °C 以上も上昇する。相転移温度に見られるこのような顕著な重水素置換効果は、相転移における水素結合の重要性の証拠と考えられている。

この結晶の誘電分散の詳細な研究は Happ 等⁸⁾ によって行われた。彼等は、相転移と直接関係すると思われる著しい誘電分散を GHz 帯で見い出した。解析の結果、彼等はその誘電分散が過減衰ソフトモードに起因すると結論した。その数年後に、マイクロ波分光の再実験⁹⁾が行われた。そこで得られた結論は Happ 等の結論とは異なり、LHP の誘電分散は臨界緩和モードに起因するというものであった。この2つの実験で得られた誘電スペクトルを比較すると、その違いはわずかである。それにもかかわらず、結論は正反対となった。限られた周波数範囲のデータで議論するために、わずかな測定誤差が決定的な意味を持ってしまったものと思われる。

その後、ハイパーラマン散乱の実験¹⁰⁾や、10 GHz 付近¹¹⁾と 100 GHz 付近¹²⁾のそれぞれの周波数帯で、誘電スペクトルの再検討が行われた。これら全ての実験で、LHP の誘電分散は臨界緩和モードに起因するという結論が出された。

4-3 $\text{LiTiC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (略称 LTT)

LTT は、強弾性相転移をする事で知られている $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (略称 LAT) と同系の強誘電体である。この相転移のダイナミックスは、面白い経緯を経て、最近ようやく解明されつつある。

LTT は約 12 K で二次の強誘電性相転移をする。低周波誘電率(例えば測定周波数 1 kHz で測定された誘電率)は、相転移温度で 1 万近くに達する大きな異常を示す。結晶構造は、典型的な強弾性相転移をする強誘電体である $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (略称 LAT) と同型である。常誘電相でも圧電性を示す。最近の研究で、LAT の場合とは違い、LTT の相転移は真性の強誘電性相転移であることが示されている。¹³⁾

Volkov 等¹⁴⁾ は、サブミリ波領域における誘電スペクトルを調べ、常誘電相の広い温度領域で奇妙な振る舞いを示す共鳴型分散を発見した。常誘電相中で温度を下げると、この分散の共鳴周波数はわずかに低周波側にシフト(ソフト化)し、また、分散強度はわずかに増加する。しかし、相転移温度付近でも、共鳴周波数は比較的高い周波数に留まり、また、分散強度もたかだか数十に増える程度である。この分散強度では、相転移温度で 1 万近くに達する誘電異常をととても説明できない。

LTT の強誘電性相転移の次数は二次と考えられている。従って、ソフトモードは、相転移温度に向かってソフト化し、また、その分散強度は相転移温度に向かって発散の傾向を示すはずである。一見したところ、Volkov 等が調べたモードは、LTT のソフトモードに予想されるそのような挙動を示していない。このため、Volkov 等はこのモードはソフトモードでないと結論した。彼等は、このモードの低周波側に、大きな分散強度を持つ臨界緩和モードが存在しているに違いないと予想した。その臨界緩和モードの分散強度が、低周波誘電率に対応すると考えたのである。LTT は秩序-無秩序型であるというのが彼等の結論であった。

ここで、圧電結晶で測定される誘電率を簡単に考えて見よう。²⁾ 外から弱い交流電場を圧電結晶に印加すると分極が生じる。分極が生じると、圧電性によって結晶が変形する。例えば 1 kHz 前後の低周波数で測定される誘電率が関係する分極は、このような結晶変形を伴った分極である。この誘電率は「自由結晶誘電率」と呼ばれる。外部電場の周波数を次第に増加させていくと、ある周波数(圧電共振周波数)で、外部電場と結晶変形が共振を起こす(圧電共振)。さらに周波数を増加させると、結晶変形は外部電場に追従できなくなる。この周波数では、結晶変形が生じない状態で、分極が誘起される。この状態で得られる誘電率は「束縛結晶誘電率」と呼ばれる。このようにして、測定周波数の増加と共に、測定される誘電率は「自由結晶誘電率」から「束縛結晶誘電率」へと移り変わる。その移り変わりが起こる周波数(圧電共振周波数)は、用いる試料のサイズによっても大きく変わるが、通常、数 100 kHz から数 MHz 付近にある。なお、非圧電結晶では自由結晶誘電率と束縛結晶誘電率の区別は生じない。

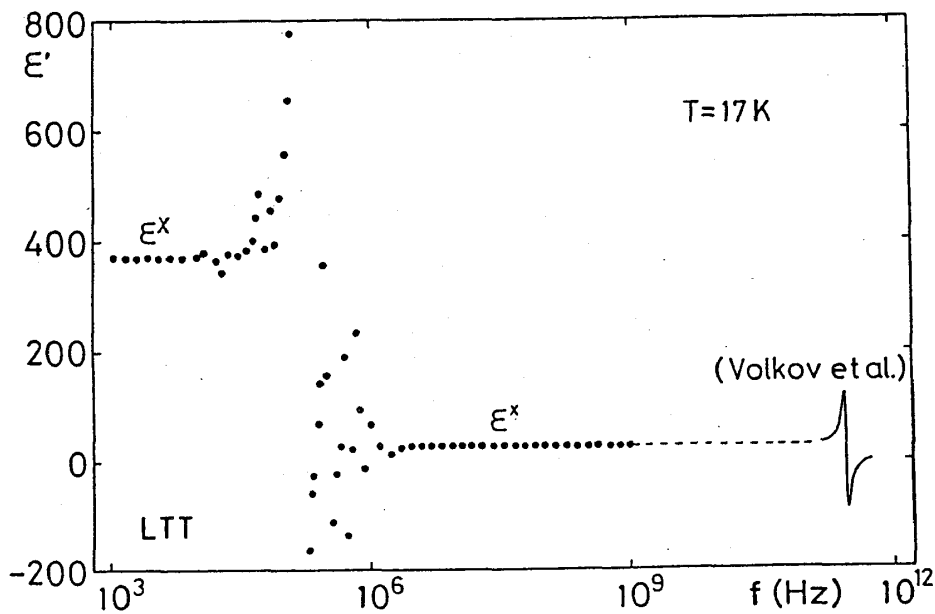


図1 LTTの相転移温度直上における誘電スペクトル。高周波側に見られる共鳴型分散はVolkov等の結果。¹⁴⁾

図1に、LTTの相転移温度付近で測定された複素誘電率の実数部 ϵ' の周波数依存性を示す。数100 kHz付近に見られる多数の共鳴型分散が圧電共振である。その低周波側の誘電率が自由結晶誘電率 ϵ^x 、高周波側の誘電率が束縛結晶誘電率 ϵ^x である。この図では、自由結晶誘電率は約400、束縛結晶誘電率は約30である。図中には、Volkov等が報告した誘電スペクトルも模式的に描いてある。この図からも分かるように、Volkov等が調べたモードの分散強度は束縛結晶誘電率とほぼ一致する。彼等が測定したミリ波領域の誘電スペクトルは、束縛結晶誘電率のスペクトルである。彼等は、それを自由結晶誘電率と比較してしまったのである。この点を考慮して解析をしておしたところ、外挿Curie温度 T_0 を -50 K と選ぶと、(2)式および(5)式が良く成り立っていることが分かった。¹³⁾つまり、LTTは、Volkov等が調べたモードをソフトモードとする典型的な変位型強誘電体であった。LTTが変位型であることは、Rhodes-Wohlfarth Ratioの検討からも裏付けられている。^{15, 16)}

参考文献

- 1) 中村輝太郎、作道恒太郎、石橋善弘、富永靖徳：『強誘電体と構造相転移』
物性科学選書、裳華房
- 2) 三井利夫、達崎達、中村英二：『誘電体』 新物理学進歩シリーズ 11、
槇書店
- 3) Y. Onodera : Prog. Theor. Phys. 44 (1970) 1477.
- 4) S. D. Prokhotova, G. A. Smolensky, I. G. Siny, E. G. Kuzminov and V. D. Mikvabia:
Ferroelectrics 25 (1980) 629.
- 5) G. V. Kozlov, A. A. Volkov, J. F. Scott and G. E. Feldkamp : Phys. Rev.
B28 (1983) 255.
- 6) K. Deguchi, N. Aramaki, E. Nakamura and K. Tanaka : J. Phys. Soc. Jpn.
52 (1983) 1897.
- 7) 柳原弘和：金沢工業大学工学研究科修士学位論文（平成6年度）
- 8) H. Happ, D. Langhardt and G. Voss: J. Phys. C19 (1986) 2575.
- 9) K. Deguchi and E. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 3392.
- 10) S. Shin, Y. Tezuka, M. Ishigame, K. Deguchi and E. Nakamura: Phys. Rev.
B41 (1990) 10155.
- 11) K. Deguchi: J. Phys. Soc. Jpn. に投稿中
- 12) M. Briskot and H. Happ: Ann. Physik 1 (1992) 399.
- 13) K. Hayashi, K. Deguchi and E. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 1357.
- 14) A. A. Volkov, Yu. G. Goncharov, G. V. Kozlov, J. Petzelt, J. Fousek and B. Brezina:
Sov. Phys. Solid State 28 (1986) 1794.
- 15) M. Tokunaga: J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 4491.
- 16) K. Deguchi and E. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 3392.