いるのではないか。

中平：えゝ，そこで他の測定と組み合って，そこはもっと議論さるべきことなんです。

鉱物学雑誌 VII, 5 (1965)

強誘電体の相転移

Phase Transformation of Ferroelectrics

新関 暢一 (Nobukazu Niizeki)

1. 序論 強誘電体の相転移の本質は，第1図(a)に示した簡単な2次元イオン結晶ABのモデルにより理解することができる。水平方向に隣りあった2個の負のAイ

第1図 仮想的な2次元強誘電結晶とそのポテンシャル図形

(a) イオン配列

(b) 双極子配列

(c) 強誘電相でのBイオンについてのポテンシャル図形

(d) 非極性相でのポテンシャル図形

オン間のポテンシャルエネルギーが図(c)に示したように2つの極小をもつと仮定すると、正のBイオンはそのどちらかの位置を占める。ある温度で、第1図の構造が実現しているとしよう。AB両イオンからなるグループを電気双極子と考えると、結晶内のある領域では双極子(dipole)が同方向にそろって配列している。(第1図(b))このとき、結晶は自発的に分極しているという。自発分極(spontaneous polarization)の値は、単位体積あたりの双極子能率(dipole moment)の大きさとして定義される。また自発分極の方向を結晶の極性軸(polar axis)とよぶ。同じ結晶のなかの他の領域では、ポテンシャル図形の第2の極小点にBイオンが落着いて、双極子の方向が、いままで考えていたものと反平行に揃うことが可能である。(第1図(b)の下2行)。分極方向が一樣な領域を分域(domain)とよぶ。自発分極をもつ3次元結晶は、次の10種類の点群のどれかに属している；1, 2, 3, 4, 6, m, 2mm, 3m, 4mm, 6mm。これらの結晶は焦電性を示すが、そのなかで、特にポテンシャル図形の2個の極小値間のエネルギーの障壁の高さ ΔE (第1図(c))が小さくて、外部電場によって、自発分極の向きを揃えたり反転したりすることができるものを強誘電体結晶と呼ぶ。

2. 強誘電体結晶に対する電場の効果。第1図の結晶の水平方向に直流の電場をかけると、双極子が電場と反対方向にならんだ分域の中では、Bイオンは ΔE の山をこえて移動し、その結果ABグループによる双極子が反転する。双極子の反転にともなう分極の大きさPの変化が電場Eにどのように依存するかは、交流電場による誘電ヒステリシスとして観測することができる。

3. 強誘電体結晶の相転移。強誘電性の本質は反転可能な自発分極が存在することであるが、このことはBイオンの変位の小さいことを意味し、したがってイオンの平衡位置の変化すなわち相転移が温度変化により実現されるであろう。その場合、次の2種類の変化が考えられる。(1)温度変化によってもポテンシャル図形の2つの極小の存在は変わらないが、温度上昇とともにイオンは熱振動により1つの平衡位置から他の平衡位置へととびうつるようになる。もしある温度以上で、このイオンが2つの平衡位置を占める確率が全く等しくなれば、統計的に結晶は極性を失う。これを秩序—無秩序型(order-disorder type)の強誘電性転移という。(2)ポテンシャル図形が、ある温度以上では第1図(d)のように変化して、AとAとの中間に極小が1つだけ存在するようになる場合が考えられる。転移温度では、Bイオンがある距離だけ変位することによって極性のない構造を実現する。これを変位型(displacive type)の強誘電性転移という。上に述べた極性構造から非極性構造への転移点をCurie点とよぶ。

いままでの議論のもとにしてきた第1図(a)に示した分子論的なモデルは仮空の、非常に簡単な場合であって、これをそのまま実際の結晶にあてはめるわけにはゆかな

い。このモデルの限界を注意しておく。

(1) 強誘電体の結晶では個々の単位胞に双極子能率が存在するが、一般にそれを特定の原子対にあてはめることはできない。結晶内の原子間結合力の性質について十分な知識がすでに得られていて、特定の分子の双極子のふるまいから強誘電性が説明できる場合は例外である。

(2) 第1図では完全なイオン結晶として、イオンの電荷のみによるイオン双極子を考えたが、実際の結晶では、電子雲の歪みによる電子双極子の効果を考慮にいれなくては正しい理論的な双極子能率の計算はできない。

(3) これまでの議論は、すでに自発分極が存在する構造を仮定して、それに対する電場や温度の効果を考えた。強誘電体の相転移の理論的なとりあつかいの本質的な点は、むしろその逆の方向、すなわち次の問題の解決になくなくてはならない。“どのような非極性構造が、ある温度以下で極性構造を安定なものとして実現するのであろうか”。この問題の構造化学的な一般解は未だ得られていない。したがってある物質が強誘電体であるかどうかは、実際に誘電率の温度依存性を測定し、誘電的な異常が見出されれば、それが相転移に伴うものかを結晶学的、光学的、熱的の測定で確認し、また転移点以下での誘電ヒステシスの観察によって決定する。

強誘電体の誘電率 ϵ は Curie 点より上の温度領域では Curie-Weiss の法則、

$$\epsilon(T) = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0}$$

にしたがって変化することが知られている。ここでは T_0 は Curie-Weiss 温度、 C は Curie 常数、 ϵ_0 は一般に小さい、温度に依存しない部分である。

4. 熱力学的考察。強誘電体結晶を熱力学的なシステムとして考え、その自由エネルギー A を分極 P と歪み X の関数として展開することができる。さらに、歪みのない状態を、非極性相が対称心を持つような構造について仮定すると、分極だけの関数として

$$A(P) = \frac{1}{2} \chi P^2 + \frac{1}{4} \xi P^4 + \frac{1}{6} \zeta P^6$$

と表現することができる。この式で χ だけに温度依存性を考える簡単な仮定から、転移に伴う誘電的な変化を次のように導き出すことができる。これを現象論的なとりあつかいという。

(1) 非極性相で、すべての係数が正である場合。(第2図)。 χ が負になると $A(P)$ は $P = 0$ で極大、 $P \neq 0$ で2つの極小を持つ。 χ の関数として、すなわち T の関数としての P の変化を第2図(b)に示した。 P は0から連続的に有限な値を持つ。これは2次の転移である。図(c)の χ の温度変化からは、転移点は Curie-Weiss 温度と一致し、その温度で $\chi = 0$ となる。 ϵ の大きい値に対して $\chi = 4\pi/\epsilon$ であるから、2次

第2図 二次転移の図式的説明

- (a) Curie 温度より以上, その温度, 以下の場合, 分極の関数としての自由エネルギー
- (b) 温度の関数としての自発分極
- (c) 温度の関数としての χ (電気感受率の逆数)

転移の転移点で, 熱力学的には, 誘電率は無限大になる。

(2) つぎに, 非極性相で κ が負, κ が正という条件をいれると, $A(P)$ の x による変化は第3図のように表わされる。このときは, 同じ x の値で, $P = 0$ と, $P \neq 0$ とに2つの等しい極小が存在する。結晶の安定な状態は分極が0の状態から, $P = P_0$ の状態へ不連続に移行することになる。(第3図(b))。この場合にはまた(c)図からわかるように, 転移点よりも Curie-Weiss 温度は低く, 転移点での誘電率の変化は有限である。これは一次の転移である。

第3図 一次転移の図式的説明

(a), (b), (c) は第2図と同じ。

5. 強誘電体の相転移の性質による分類。現在までに知られた強誘電体について, Curie 常数の大きさに着目して分類すると第1表のようになる。大別して3種類のグ

第1表 種々の強誘電体の、キュリーワイス常数 C 、転移温度 T_c 、キュリーワイス温度 T_0 、および転移エントロピー δS 。

Crystal	C (°K)	T_c (°K)	T_0 (°K)	δS (cal/mole/deg)
PbNb_2O_6	300,000	833	803	
KNbO_3	270,000	683	623	0.32
BaTiO_3	170,000	381	370	0.12
PbTa_2O_6	150,000	538	510	
PbTiO_3	110,000	763	693	1.60
$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	110,000	153	177	0.09
〃 (ceramics)	63,000	185		
SbSI	68,000	295	294	
AlNb_3O_9	50,000	493	493	
NaNO_2	5,130	437	436	0.
KNO_3	4,300	383	293	
RbH_2PO_4	4,140	146	146	
$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SeO}_4$	4,000	295	295	
$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$	3,290	320	320	0.48
KH_2PO_4	3,260	123	123	0.74, 0.47
KD_2PO_4	2,850	205	205	0.47
KH_2AsO_4	2,840	97	97	0.87
$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{BeF}_4$	2,340	343	343	1.17
$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (upper)	1,700	297	297	very small
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,400	249	249	
$\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,200	258	258	
$\text{LiTiC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,070	10	10.5	
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOHAgNO}_3$	970	218	218	
$\text{K}_4\text{Os}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	922	271	271	
$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{HNO}_3$	565	206	206	0.74
$\text{CaB}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	510	226	226	
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	272	171	170	0.8
NH_4HSO_4	226	270	270	0.5
RbHSO_4	116	258	258	
$\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$	53	281	281	
$\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30.7	106	106	
$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	16.4	176	176	1.90
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	9.4	223.5	223.5	4.2
$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$	very small	89	—	

ループが存在している。第1のグループは 10^5 オーダーの大きさのCを持ち、機構的に変位型の転移、熱力学的に1次の転移を示す。代表的な化合物はチタン酸バリウム、 BaTiO_3 である。結晶構造は Ti-6O の八面体の頂点共有による3次元のフレームワークの隙間に Ba イオンが入っていると見ることができる（第4図）。

第2のグループは 10^3 のオーダーの大きさのCを持ち、双極子の秩序無秩序型転移、熱力学的には2次の転移である。 NaNO_2 , KH_2PO_4 , 硫酸グリシンなどが代表的な化合物で、一般に水溶性の結晶である。

第3のグループはより小さい大きさのCの値で特徴づけられる結晶で、熱力学的には2次以上の転移であるが、機構的な詳しい研究はまだあまり行なわれていない。

6. 強誘電体の相転移の研究手法

第1表にあげられた物質からわかるように、酸化物、各種の酸塩、錯塩、分子性結晶など結晶中の結合性により関係なく強誘電性が見出されている。ただし、単純酸化物と、珪酸塩鉱物には未だ強誘電体の発見はない。普通の相転移の過程の研究に使用される、熱的、光学的、結晶学的な研究方法の他に、強誘電体の相転移の場合には、誘電的、圧電的な性質の温度特性、周波数依存性などが測定手段となる。また変位型の結晶に関しては、変位の絶対量が小さいために、構造解析の過程で、熱振動（一般に異方性の強い）と座標変位との相関性が問題になる。次に代表的な強誘電体結晶について、その転移の機構を明らかにするのに有効であった研究手段を中心に簡単に記述してみる。

7. 代表的な強誘電体結晶。

第4図 チタン酸バリウム BaTiO_3 の結晶構造

- (A) 透視図，8面体の各頂点には酸素原子
- (B) a 面上へ投影した絶対構造， δz は Ba を原点にとり，立方晶系の非極性構造での平衡点からの各原子の変位をあたえる。

(1) チタン酸バリウム。非極性相の空間群 $Pm\bar{3}m$, 転移温度 $T_c = 120^\circ\text{C}^*$, 極性相, 正方晶系 $P4mm$, $a = 3.992\text{\AA}$, $c = 4.036\text{\AA}$ $Z = 1$ 。構造を第4図に示した**。X線, 中性子線回折により極性相の構造が解析され, 立方晶系の構造を平衡点として, 各原子のその位置からの強誘電的な変位の大きさが知られている。また, 外部電場の向きに対してのこの変位の向き, すなわち強誘電体の絶対構造が, 入射X線の波長を選び, 原子の異常分散効果を利用した強度測定から決定されている。この物質を代表とするペロウスカイト型酸化物 ABO_3 については, その構造に特徴的な格子振動の温度依存性の理論的な取扱いが最近のトピックスであり, その光学的分枝の一つがキュリー点で振動数0になると考えられている。

(2) 磷酸2水素カリウム。 KH_2PO_4 (KDP と呼ばれる。) 水素結合を構成するプロトンの秩序無秩序型の転移が強誘電性の起原として早くから仮定されていたのを, 中性子線回折法により見事に確認した有名な例である。第5図にその構造を図式的に示した。転移による空間群の変化は, $F\bar{4}d2 \rightarrow Fdd$ 。

(3) 黄血塩, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。空間群の変化 $C2/c \rightarrow Cc$ 。 $T_c = -26^\circ\text{C}$ 。非極性相

第5図 KH_2PO_4 の単位胞のC面投影。

Hを表す十字は酸素—酸素の中点を示し, またその長い線は, 常温においてHが統計的に分布する位置を表わしている。

* この結晶は, さらに 0°C で斜方晶系に, -90°C で菱面体晶系に転移をする。

** これらの結晶はすべて強誘電体である。

の結晶構造はX線回折法により解析されたが、水分子のプロトンの位置、およびその運動状態の温度依存性は核磁気共鳴法により2プロトン系として完全に解析された。そのb面上に投影した構造を第6図に示した。極性軸は〔101〕であり、水分子の双極子が固定した状態を第6図の黒又は白丸の組で考えると、その方向、自発分極の大きさを良く説明することができる。もちろん $K_4Fe(CN)_6$ の部分も極性の配列をとる

第6図 黄血塩 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ の単位胞の b 面投影。 $y=1/2$ の層の附近の原子配列を示す。数字は y 座標を表わす。Hの黒丸、および白丸はたがいに反対の極性をもつ構造での位置を示す。

であろうが、本質的なふるまいは水分子の双極子の秩序無秩序（回転による）型転移と考えられる。

第7図 NaNO_2 の単位胞の a 面投影。
太線および細線はそれぞれ $x = 0$
および $x = 1/2$ の層を表わす。

(4) 亜硝酸ソーダ, NaNO_2 , $\text{Immm} \rightarrow \text{Im}2m$. $T_c = 164^\circ\text{C}$. 構造を図式的に第7図に示した。 NO_2 基および Na イオンの秩序—無秩序型転移である。このことは、強誘電体の転移に伴う Bragg 反射および臨界散乱の温度変化の研究により確認されている。 NO_2 基が転移温度でどのような運動で N と O との相対位置を変化するかは最終的の結論を得るには至っていない。この物質の Curie 点のごく近くでの結晶学的なふるまいは非常に詳しく調べられており、Curie 点とそのうえ約 1°C にある

いまいとつの転移点 T_N の間には反強誘電相*が存在することが、比熱、X線回折図形の研究から明らかになった。

8. 附記。いちばん代表的な文献として、“Ferroelectric Crystals” by F. JONA & G. SHIRANE, Pergamon Press (1962) をあげておく。また NaNO_2 については、沢田正三、柳武敏 “ NaNO_2 の強誘電性” 日本物理学会誌, 第19巻 第7号, 408~419頁。

黄血塩については R. Kiriya 他 4 名の J. Phys. Soc. Japan Vol 19, No. 4, p. 540-549 を参照されたい。

〔質 疑〕

中平：一番始めに説明されたドメインのことですが、ドメイン内部では ordering しているわけですね。

新聞：そうです。

中平：転移が reconstructive でなく displacive では、activation energy の小さいものでないと、こういうことはおきないわけですが、domain と domain の境では、ある厚みがあるわけですか。magnetic domain のように非常に相の厚みがあるの、ですか。

新聞：強誘電体の場合には非常にうすい。

* 反強誘電体とは、単位胞の中の双極子間に規則的な反平行性の存在するもので、その自由エネルギーが、閾値した非極性の構造と非常に近いものをいう。

中平：monoatomic layer か、それ位に考えてよいわけか。

新関：強誘電体の場合には、それが特長です。

中平：これは転移の問題ではないのですが mica ではあるものは 2 M, 他のものでは 1 M という polytype ができるが、これはそれぞれの layer の dipole の向きと、その間の K-ion の field でその上下の dipole の向きを balance するような具合に積み重さなければならない。その場合は、境目が monoatomic layer ですが、こういう強誘電体の場合もその位の厚みですね。

新関：そういうことになっています。

竹内：強誘電体の相転移を結晶構造の観点から研究する場合パラメーターの決定に非常に困難を含むわけですが、現存の一般的傾向および何か特殊な方法は行なわれていますか。

新関：あまり目立った進歩はないと思うが、中性子線の data を併用することは信頼度を増すと考えられる。しかし一般的には、試料の関係から、こういうことができないものが多い。そんな場合はこれは構造解析に対する一般的な要望ですができるだけ強度測定を精密にして、また data を多くとって、信頼性を増すという方法以外にないようです。その他、強誘電体に特色的なこととして、絶対構造の決定もあるが、それについても data の数が少ないと信頼性がない。

竹内：今の例にあったようにチタン酸バリウムのシフトは一般に使われる atom の座標でいえば百分の一ぐらいですね。

新関：4 Å の格子定数で 0.04 ですから 1/100 Å の order です。

鉱物学雑誌 VII 5 (1965)

鉱物の相転移とその環境

Relation between Phase Transformation and Environment of Minerals

針 谷 宥* (Yu Hariya)

1. ま え が き

同一の化学組成で結晶構造がことなるものは天然の鉱物に数多く知られており、この現象を多形という。多形の生成は、温度、圧力、化学的条件に支配され、鉱物生成の環境をしる上に欠くことのできない重要な研究分野である。多形の現象は相転移の現象の一面であり、このような鉱物は転移点を境としてより安定な型にうつりかわる。転移は外界の場の条件、すなわち温度、圧力、化学的因子によって規定され、固相間の安定関係をしるのに重要な意味をもっている。ことに鉱物の生成とその環境の変化の歴史を推論する貴重な資料を提供するものである。

* 北海道大学理学部地質学鉱物学教室