特集—水素結合—

水素結合型強誘電体 KH_2PO_4 と KD_2PO_4 の圧力効果Pressure Effect on Hydrogen-Bond Ferroelectrics KH_2PO_4 and KD_2PO_4

遠藤将一*

出口 潔**

Shoichi ENDO

Kiyoshi DEGUCHI

Temperature dependences of the dielectric constant along the ferroelectric c -axis have been measured at various pressures up to 7.9 GPa in KH_2PO_4 and KD_2PO_4 . The vanishing of the ferroelectric state has been observed at 1.7 GPa in KH_2PO_4 and at 6.3 GPa in KD_2PO_4 . The Curie constant C of KH_2PO_4 is almost independent of pressure. On the other hand, that of KD_2PO_4 above 4 GPa decreases about three fourths of that at atmospheric pressure. The crossover of the order-disorder type to the displacive one under high pressure is discussed on the mechanism of phase transition to explain these experimental results of KD_2PO_4 .

[high-pressure, hydrogen-bond ferroelectric, KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , dielectric constant, phase transition]

1. はじめに

KH_2PO_4 (以下KDPと略す) はFig. 1に示すように PO_4 四面体同士が水素結合でつながれた構造を持つ、 $T_c=123$ Kの強誘電体である。この物質の強誘電性相転移の機構については、Slater[1]により統計理論が発表された1941年以来、半世紀を越えてなお研究者間で論争が続いている。

自発分極軸である c 軸に垂直な水素結合線上の水素は $T > T_c$ では二つの平衡位置に、 $T < T_c$ では一方の平衡の位置に偏在することが中性子回折で明らかにされている。また、自発分極はP原子の c 軸方向の変位と PO_4 分子基の対称性 C_2 への歪みによって説明されている。この物

質の最大の特徴は、HをDで置換した KD_2PO_4 (DKDP)で T_c が213 Kと2 倍近く上昇する、大きな同位元素効果である。同様な効果が同種の一群の物質に見出されている。これらを踏まえて、KDPおよびDKDPの相転移に対して様々なモデルが提案[2]されているが、それらは次の二つに大別されよう。

1.1 秩序—無秩序型

PO_4 四面体の歪みに二種類あり、それぞれが $+c$ 軸方向と $-c$ 軸方向の永久電気双極子を持つ。一個の PO_4 四面体は、その周りの水素の配置によって、一方の歪み状態から他方の歪み状態へ時間的に移り変わる。それに伴って、電気双極子の向きも $+方向から-方向$ 、 $-方向から+方向$ へと反転する。常誘電相では一個の PO_4 四面体は二種類の歪み状態を等確率で占める。その結果、平均構造としては PO_4 四面体はあたかも歪んでいないように見える。従って、電気双極子を持っていないように見える。

PO_4 四面体を結んで、水素結合が三次元のネットワークを作っている。一個の PO_4 四面体から四本の水素結合が出ていて、それぞれの水素結合には二個所の水素の安定位置がある。ice ruleにより、一つの PO_4 四面体の近くには二個の水素が位置する。四本の水素結合の中のどの二本の水素が近くに来ているか、に対応して PO_4 四面体の歪みの状態が決まる。つまり、水素の配置 $\rightarrow$ PO_4 四面体の歪み状態 $\rightarrow$ 電気双極子方向という順序を考

Fig. 1. The crystal structure of KH_2PO_4 at $T > T_c$.

*〒560-8531 豊中市待兼山町1-3 大阪大学極限科学研究センター

Research Center for Materials Science at Extreme Conditions, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531

**〒437-8555 袋井市2200-2 静岡理工科大学物質科学科

Department of Materials Science, Shizuoka Institute of Science and Technology, Fukuroi, Shizuoka 437-8555

える。相転移の引き金は水素結合中の水素の秩序化であり、その運動は二安定位置間のポテンシャル障壁を飛び越えるhopping motionである。水素と PO_4 四面体の間の結合を強固なものと考えたと H_2PO_4 を一体とみなすモデルになる。この単位は初めから歪んで電気双極子を持っていて、この単位全体が方向を変えるという典型的な秩序-無秩序型になる。

1.2 変位型

ある原子、分子の振動状態が力学的な不安定さを示し、その結果、相転移が生じるというモデルである。その不安定性の結果、振動の周波数は相転移温度に向かって低下する。この様な特徴を示す振動モードはソフトモードと呼ばれ、相転移が変位型であることの決定的証拠と考えられている。

“ある原子、分子”として水素結合中の水素を考え、水素がdouble minimum potential中をトンネル運動しているとするモデルがproton tunneling modelである。この発展として、水素のトンネル運動と PO_4 四面体の歪みが生じる格子振動モードとを結合系とするモデル(プロトン-格子振動結合モデル[3])が出されている。

常圧でのこれまでの誘電率、中性子回折、ラマン散乱等の実験結果をもとに様々な議論が行われてきたが、DKDPの相転移機構が秩序-無秩序型であることは確立している。KDPに関しては、日本国内の研究者の多くは秩序-無秩序型を支持している。これに対して外国では、従来からのproton tunneling modelが根強く支持されているようである。我々はこの本質的な問題に寄与したく、これら二つの物質の誘電率を高圧・低温で測定したので、その結果を紹介し考察する。

2. Samara の実験[4, 5]

誘電体の圧力効果はほとんどSamara一人によって精力的に調べられてきたといっても過言ではないだろう。いわゆる秩序-無秩序型、変位型を問わず片っ端から誘電測定によって、主として T_c の圧力依存性を報告している。KDPに関しては、結晶中で最も機械的な強度の弱い水素結合の長さを圧力によって変えれば、水素の感じるポテンシャルの形が変わり、その結果として結晶の性質は大きく変わるだろうというのが彼の元々の動機であった。

彼の用いた誘電測定のための高圧装置は、0.45 GPaまではヘリウムガスを圧力媒体に用いたセルで、それ以上の3.2 GPaまでは塩化銀(AgCl)を媒体にしたピストン-シリンダー装置である。後者での圧力の加減は低温

ではなく、 AgCl の柔らかい常温で行っている。ダブっている圧力領域での両者の測定結果には極めて良い一致が得られたと述べている。 c 軸方向の静的誘電率 ϵ_c の温度変化をいくつかの圧力下で測定したが、1.5 GPaまでのおもな圧力効果は相転移温度 T_c の大きな減少であった。それ以上では、圧力の上昇とともに(対応する温度は低温に移行するが)転移に伴う ϵ_c の変化が鈍って、 T_c を決めにくくなっている。これはイオンの変位が低温になるにつれてsluggishになるためと彼はみなしている。1.69 GPaでは $T_c = 8$ Kの証拠が見られるが、それ以上ではもはや転移は観測されない。即ち、強誘電状態は消滅した。高温では広い温度範囲で ϵ_c はCurie-Weiss則に従い、外挿Curie温度 T_0 は T_c とほぼ同じ割合で圧力によって減少した。Curie定数 C も $7 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ の割合で減少した。高圧側では55 K以下ではCurie-Weiss則からのズレが見られるようになり、圧力が高くなるほど(従って低温になるほど)そのズレは顕著になった。Curie-Weiss則は高温近似であって、このような低温での量子論的な格子のゆらぎに因する現象の理解には、かつてBarrett[6]が KTaO_3 や SrTiO_3 に取り入れた非調和振動モデルを適用する必要性を示唆している。なお、Samaraは引き続き $\text{KH}_{2(1-x)}\text{D}_{2x}\text{PO}_4$ の $x=0.35$ と0.82について同様の実験を行ったが、圧力が足らず $T_c = 0$ Kには到っていない。我々は以下の方法でDKDPの $T_c = 0$ Kを目指した。

3. 我々の実験方法[7]

高圧・低温の発生にはキュービックアンビル装置を用いた。毛利信男教授が丹精を込めて開発した素晴らしい装置である。六個のアンビルによって加圧される立方体セル(Fig. 2)は、パイロフェライト中にテフロン

Fig. 2. The cell using a liquid medium for the cubic anvil.

カプセルが埋め込まれ、その中に試料とフロリナート液体媒体を閉じ込める。アンビル全体を液体窒素あるいは液体ヘリウムで冷やして低温にする。圧力は常温でかけられ、プレスの荷重は温度変化の間は一定に保たれる。試料は直径、厚さともに約1 mmの単結晶の円盤で、上下のc面に金をスパッターして電極とし、それにリード線である銅線を銀ペーストでつける。二本の銅線はそれぞれアンビルを経由して外に取り出される。残りの4個のアンビルは測定装置とともにアースに落とす、いわゆる3点法を採用した。インピーダンスアナライザーを用いて複素誘電率を各圧力下で低温から温度を上げながら測定した。測定周波数は10 k~100 kHzの間の六つである。常誘電相では、明瞭な誘電分散はこの周波数領域内で観測されない。以下では、試料周りの圧力媒体やアンビルに起因する直流電気伝導や浮遊インダクタンスによる影響が最も小さいと思われる、40 kHzにおける測定結果を示すことにする。圧力による試料のサイズの変化は、以前に行った高圧下での単結晶X線解析の結果を用いて補正した。

なお、以下で紹介するDKDPの実験結果は、常圧における相転移温度から推定した重水素置換率が80 %の結晶に関するものである。

4. 誘電率の圧力・温度依存性

静水圧下におけるKDPとDKDPの誘電率 ϵ_c の温度依存性

Fig. 3. Temperature dependences of the dielectric constant ϵ_c of KDP along the c axis at various pressures.

をFig. 3およびFig. 4に示す[7, 8]。図中の矢印は誘電率が最大となった温度を示している。低圧領域では、これらの温度は後で述べるCurie-Weiss則中の外挿Curie温度 T_0 とほぼ一致した。一方、高圧領域では誘電率のピーク付近が丸まりを帯びてくるために、図中の矢印の温度と T_0 の間に数Kの違いが生じた。以下では、図中の矢印の温度が相転移温度 T_c を与えると仮定する。このようにして決められた T_c は真の T_c と数K程度異なっている可能性があるが、この程度の差異は以下の議論に影響しない。このように、圧力の増加に伴ってKDPおよびDKDPの相転移温度は大きく低下し、ある臨界圧力 p_c 以上では誘電率のピークが観測されなくなる。この圧力以上で強誘電性相転移は消失している。KDPに関するこれら結果は、上述のSamaraの結果[4]とほぼ一致している。一方、DKDPに関しては今回初めて臨界圧力($p_c \approx 6.3$ GPa)が求められた。この値はKDPの臨界圧力 $p_c \approx 1.7$ GPaの約4倍である。臨界圧力におけるこのように大きな重水素置換効果も、水素結合型強誘電体の特徴の一つであろう。

常圧におけるKDP、DKDPの誘電率は、 T_c の高温側（常誘電相）でCurie-Weiss則、

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{C}{(T - T_0)}, \quad (1)$$

に良く従うことが知られている。ここで、 ϵ_∞ は誘電率の

Fig. 4. Temperature dependence of the dielectric constant ϵ_c of DKDP at various pressures.

Fig. 5. Curie-Weiss fits to $(\epsilon_c - \epsilon_\infty)^{-1}$ at various pressures in DKDP. The values of ϵ are 11 ± 2 by least squares fits. The straight lines in the figure are the calculated ones.

Fig. 6. Pressure dependence of the Curie constant C for KDP.

Fig. 7. Pressure dependence of the Curie constant C for DKDP.

normal part, C is Curie constant, T_0 is extrapolated Curie temperature. Fig. 5 is the result of DKDP (Fig. 4) in Curie-Weiss plot. The straight lines in the figure are the calculated ones by the least squares method. In this way, the Curie-Weiss law is reasonably well established in the normal part, C is Curie constant, T_0 is extrapolated Curie temperature.

Fig. 8. Pressure dependences of the transition temperature T_c and T_0 of KDP and DKDP. The real lines are visual guides for T_c .

As pressure increases, the transition temperature T_c shifts to lower temperatures. The Curie-Weiss law is not applicable in the region of T_c and T_0 . The Curie constant C and extrapolated Curie temperature T_0 are calculated from the Curie-Weiss law by the least squares method. The results are shown in Fig. 6, Fig. 7, and Fig. 8.

From these figures, it can be seen that T_c and T_0 of KDP and DKDP shift to lower temperatures with increasing pressure. The transition temperature T_c of KDP is about 1.7 GPa, and that of DKDP is about 6.3 GPa. Above these pressures, T_c disappears. Also, C of KDP is almost constant in the whole pressure range. In contrast, C of DKDP decreases with increasing pressure up to about 4 GPa, and then becomes almost constant.

KDP and DKDP show different pressure dependences of C . What is the reason for this? Also, the pressure range where the transition disappears, $p > p_c$, and the increase of the Curie constant with decreasing temperature, which is observed in the transition region, are not clear. To discuss these points, we need to consider the two types of typical transition mechanisms. In this section, we will discuss the pressure dependence of the transition temperature and Curie constant.

5. Pressure effect and transition mechanism

5.1 Transition temperature and Curie constant

従来から、秩序-無秩序型相転移をする強誘電体の多くは $dT_c/dp > 0$ 、変位型の強誘電体では $dT_c/dp < 0$ が実験で得られることが知られている。この経験則に対する定性的な説明は本特集中の徳永の解説に与えられている。両モデルの根本的な差異は誘電率の表式の導出過程を見れば一目瞭然である。秩序-無秩序型では、誘電率の増大をもたらす分極揺らぎは永久電気双極子の向きの不安定性が原因である。一方、変位型では、イオンの位置の不安定性が分極揺らぎを生じる。誘電率はそれらの分極揺らぎの自乗平均に比例する。

徳永の解説を辿って、両モデルにおける相転移温度 T_c と Curie 定数 C の導出過程をもう一度見てみよう。基本的な秩序-無秩序型相転移モデルにおける T_c と C は、徳永の解説中の式

$$\varepsilon = 1 + \frac{\alpha(t)/v}{\varepsilon_0 \left[1 - (\alpha(T)/v)L \right]}, \quad (2)$$

に現れる孤立誘電単位に対する分極率 $\alpha(T)$ に対して、Curie 則、

$$\alpha = \alpha_c + a/T, \quad (3)$$

を代入することにより得られる。その結果は次のようになる。

$$T_c = \frac{a}{v} L \left(1 - \frac{\alpha_c}{v} L \right)^{-1}, \quad (4)$$

$$C = \frac{a}{\varepsilon_0 v} \left(1 - \frac{\alpha_c}{v} L \right)^{-2}. \quad (5)$$

ここで、 L は局所電場の係数、 v は一個の誘電単位が結晶中で占める体積、 ε_0 は真空の誘電率である。

これらの式に現れる諸量の中で圧力に敏感なのは、誘電単位の体積 v や、誘電単位が持つ双極子能率 μ の二乗に比例する a であろう。どちらにしても、このモデルから T_c と C の圧力依存性を考えるならば、両者の間に近似的に $T_c \propto C$ という比例関係が成り立つ事が期待される。

一方の変位型モデルでは、(2) 式中の $\alpha(T)$ に対して、非調和ポテンシャル中を運動するイオンに対する

$$\alpha(T) = \frac{S}{\omega_0^2 + bT}, \quad (6)$$

を採る。ここで、 S は振動子強度であり、 ω_0 と b は、それぞれポテンシャルの調和性と非調和性に由来する係数である。その結果、

$$T_c = \left[\left(\frac{S}{v} \right) L - \omega_0^2 \right] \frac{1}{b}, \quad (7)$$

$$C = (S/v)/(\varepsilon_0 b), \quad (8)$$

が得られる。ここで、圧力に最も敏感なのは短距離力に関係する ω_0 と考えられる。このため変位型では圧力の増加に伴って相転移温度は低下するものと予想される。一方、 C に対しては、 ω_0 を介しての圧力変化は存在せず、従って T_c で予想されるような顕著な圧力変化は期待できない。例えば臨界圧力 p_c を越えた圧力のもとで相転移が消失しても、つまり (7) 式の T_c が負になっても、(8) 式の C を持つ誘電異常は存在することになる。

変位型モデルでのこれらの予想を確かめる格好の例は SbSI であろう。SbSI は典型的な変位型相転移をする強誘電体であり、その誘電率の圧力依存性は Samara [9] によって調べられている。それによると T_c は圧力とともに低下し、ついには消失する。一方、 C は圧力に殆ど依存せず、臨界圧力の前後でも一定のままである。この結果は上記の予想と一致している。

5.2 秩序-無秩序型から変位型への移行

秩序-無秩序型および変位型の相転移機構から期待される T_c と C の圧力依存性を 5.1 で概観した。ここでもう一度、KDP と DKDP の実験結果を見てみよう。

KDP の場合、圧力の増加と共に T_c は単調に減少し、 $p_c \approx 1.7$ GPa 付近で消失する。また、 C は圧力に殆ど依存せず一定値を示している。これは変位型相転移機構から予想される振る舞いと一致する。つまり、誘電率の圧力依存性からは、あたかも全圧力範囲で KDP の相転移機構が変位型であるかのように見える。

一方、DKDP の場合、常圧から約 4 GPa の圧力範囲で T_c と C の両者が単調な減少を示している。この振る舞いは、秩序-無秩序型機構から予想されるものである。この圧力領域では、(4) 式および (5) 式中の a 、つまり μ が圧力と共に減少しているものと思われる。ところが 4

GPa以上になると、 T_c は減少を続けるが α は一定値を示すようになる。これは、変位型からの予想と一致する。つまり、誘電率の圧力効果からは、約4 GPa付近でDKDPの相転移機構が秩序-無秩序型から変位型へ移行しているものと考えられる。

臨界圧力 p_c 付近ではKDP、DKDPともに変位型に分類されるタイプの相転移をしているというのが本研究の重要な結論である。この結論は、別の観点から考えても妥当なように思われる。これが秩序-無秩序型だったとしてみよう。そうすると、モデルの前提、つまり永久双極子の存在を認めた上で、 p_c 以上の圧力では絶対零度で無秩序状態が実現していることになる。これは、熱力学の第三法則に反する。この矛盾を解決するには、ガラス相への移行を考えなければならないだろう。しかし、誘電率の周波数依存性を調べた実験結果には、ガラス相を特徴づける緩和時間の増大は認められなかった。

最近の精密かつ詳細な研究では、KDPおよびDKDPの常圧における相転移はともに秩序-無秩序型に分類されるタイプであることが示されている。一方、今回の実験からは、上述のように p_c 付近では変位型と考えられる。従って、常圧と p_c の間のどこかで秩序-無秩序型から変位型への移行が起きていなければならない。DKDPではその移行がCurie定数における折れ曲がりとして観測されたことになる。一方、KDPでは今回の研究からはそのような移行を示唆する結果は得られなかった。このようなところにも、KDPとDKDPの相転移における大きな差異がある。

6. 終わりに

常圧におけるDKDPの相転移が秩序-無秩序型であることは誘電スペクトルや結晶構造の研究から明らかである。今回の高圧下における誘電測定の結果もこの結論を支持している。これに対してKDPの場合、様々な側面からその相転移機構が秩序-無秩序型なのかそれとも変位型なのかという議論が行われてきた。その中心的問題はプロトンのダイナミクスであった。詳細は、最近組まれた特集[2]を読んでいただきたい。この研究の歴史そのものが、KDPの相転移を理解する事の困難さを表している。

本解説で用いた「秩序-無秩序型モデル」や「変位型モデル」は、相転移機構の定義そのものと言っても良いほどに理想化、単純化されている。実際の結晶の相転移は、多かれ少なかれ、秩序-無秩序型と変位型の

両面を併せ持っているものと思われる[10, 11]。だからこそ、DKDPに見られたような圧力下での秩序-無秩序型から変位型へのスムーズな移行が可能だったとも考えられる。このような観点からすると、KDPの常圧における相転移を変位型の性質を併せ持った秩序-無秩序型と理解すべきかもしれない。つまり、DKDPの4 GPa付近における状況そのものに対応していると考えるのである。圧力下のDKDPにおける秩序-無秩序型から変位型への移行が、KDPとDKDPの相転移を統一的に理解する上で重要な手がかりを与える可能性がある。

高圧・低温におけるKDP、DKDPの誘電率がCurie-Weiss則から大きく外れることを紹介した。前述のように、Samaraはこの外れが量子揺らぎに起因する可能性を指摘している。我々も、実験結果が量子揺らぎを取り込んだBarrettの理論式[6]と良い一致を示すことを確認している。この量子揺らぎとプロトンの運動との関係が気になる処である。今後の課題である。

謝辞

本稿で紹介した研究は徳永正晴北大教授との共同研究として行われ、科学技術振興事業団戦略的基礎研究事業(CREST)の支援を受けた。実験に当たった澤田哲也、塚分 猛、国末智宏の諸君に感謝する。

参考文献

- [1] J. C. Slater: J. Chem. Phys., **9**, 16 (1941).
- [2] 野田幸男編：日本結晶学会誌特集「水素結合における構造物性と機能」**40** (1998).
- [3] K. K. Kobayashi: J. Phys. Soc. Jpn., **24**, 497 (1968).
- [4] G. A. Samara: Phys. Rev. Lett., **27**, 103 (1971).
- [5] G. A. Samara: Ferroelectrics, **20**, 87 (1978).
- [6] J. H. Barrett: Phys. Rev. **86**, 118 (1952).
- [7] S. Endo, T. Sawada, T. Tsukawake, Y. Kobayashi, M. Ishizuka, K. Deguchi, M. Tokunaga: Solid State Commun. **112**, 655 (1999).
- [8] M. Tokunaga, S. Endo, T. Tsukawake, T. Sawada, Y. Kobayashi, M. Ishizuka, K. Deguchi: Proc. European Meeting of Ferroelectrics, Prague, 1999, in press.
- [9] G. A. Samara: Ferroelectrics, **9**, 209 (1975).
- [10] Y. Onodera: Prog. Theor. Phys., **44**, 1477 (1970).
- [11] 徳永正晴：「誘電体」(培風館, 1991), 13章.

[1999年10月18日受理]