

## 副格子模型と硫酸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. 硫酸系強誘電体の相、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。硫酸は phase II をもたない。K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> 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 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pna <sub>2</sub> <sub>1</sub> -C <sub>2v</sub> <sup>9</sup> a=7.337 b=10.61 *c=5.967	225.5 1-st	Pnam-D <sub>2h</sub> <sup>16</sup> a=7.782 b=10.636 c=5.993
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> BeF <sub>4</sub>	Pn <sub>2</sub> <sub>1</sub> a-C <sub>2v</sub> <sup>9</sup> a=15.105 *b=10.482 c=5.910	177.2 1-st	Modulated 132.9 2-nd Pnam-D <sub>2h</sub> <sup>16</sup> a=7.646 b=10.430 c=5.918
K <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	Pna <sub>2</sub> <sub>1</sub> -C <sub>2v</sub> <sup>9</sup> 3a, b, *c.	93.0 1-st	Modulated 129.5 2-nd Pnam-D <sub>2h</sub> <sup>16</sup> a=7.661 b=10.466 c=6.003

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  は硫安系強誘電体に属し, 常誘電相では空間群が共に  $D_{2h}^{10}$  で同型の結晶構造を持つ。<sup>1)</sup> 低温になると, 強誘電性を示し,  $C_{2v}^8$  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,  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4, \text{K}_2\text{SeO}_4$  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  $\text{BaTiO}_3$ , 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 ( $\chi$ ) の温度依存性が弱い。(Table II)

Table II. 誘電的データの比較。  $P_s$  [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ],  $\epsilon_{\text{max}} = \epsilon(T = T_c)$ ,  $C$  [deg.] と  $\Delta S$  [cal./mol·K]  $\epsilon_{\text{max}}$  は大体の大きさを表わす。

	$P_s$	$\epsilon_{\text{max}}$	$C$	$\Delta S$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.61	40	15.6	4.2
$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	0.22	60	19	1.9
$\text{K}_2\text{SeO}_4$	0.14	100	30	
TGS	4.3	$10^3$	3260	1.1
$\text{BaTiO}_3$	29	$10^4$	150000	0.12
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	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<sup>2)</sup>にも, 理論的<sup>3)</sup>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  $-50^\circ\text{C}$ ) 以下で一定値を示すものと,<sup>4, 5)</sup> 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<sup>6, 7)</sup> 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-Ishibashi<sup>1)</sup>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  $\chi$  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  $(E_{eff})_i$  は

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

但し、 $E$  は外場、 $\lambda_{ij}$  は分子場パラメータである。常誘電相では、 $p_i$  は

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

$C_i$  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  $(p_1 + p_2 + \dots + p_n)$  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  $\chi_p$  はこの  $p_j$  を用いると、

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

で与えられる。Curie 点 ( $T_c$ ) は,  $T$  についての  $n$  次式

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

の根のうち, 正で最大の実根である。よって

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

但し,  $C = C_1 + C_2 + \dots + C_n$  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

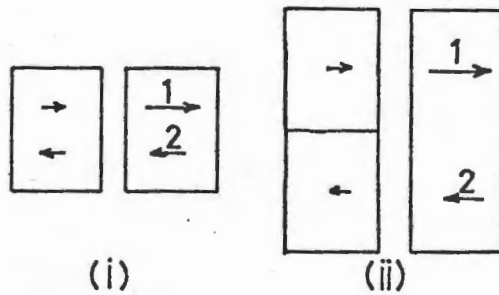


Fig. 1 二副格子模型図

(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  $(NH_4)_2SO_4$

(ii)は  $(NH_4)_2BeF_4$  のモデルに対応する。

今  $n > 0$  として,  $\lambda_{ij}$  を

$$\lambda_{12} = -n, \quad \lambda_{11} = n\alpha, \quad \lambda_{22} = n\beta$$

で、 $n$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ は温度によらないと仮定する。 $T_c$ はeq.(4)から

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

この $T_c$ を用いると、 $\chi_p^{-1}$ 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。

$$C = C_1 + C_2$$

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

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

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

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 $\chi_p$ と $\chi_p^{-1}$ 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 $\chi$ 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、 $\chi_p^{-1}$ がeq.(7)の直線より下側にずれるのが特徴である。

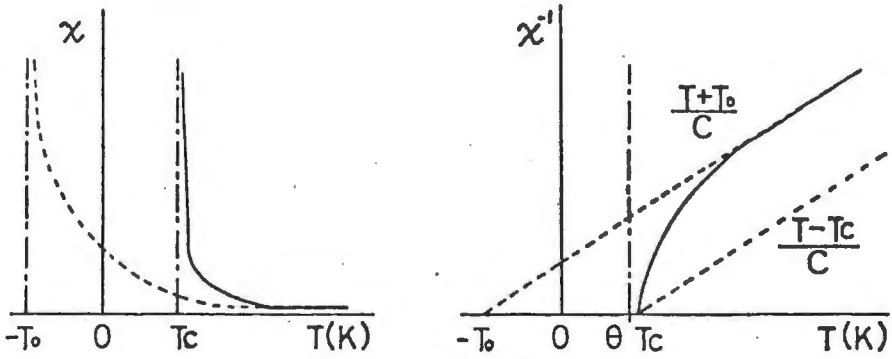


Fig. 2 Two-sublattice model に於ける  $\chi$  と  $\chi^{-1}$  の振舞

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。

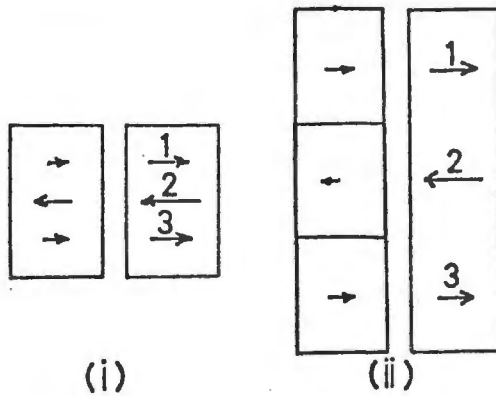


Fig. 3 Three-sublattice の模型図。(i) 単位胞内に  $P_1, P_2, P_3$  がある時, (ii) 超格子構造をとる時。(i), (ii)とも, 左図が  $T > T_c$ , 右図が  $T < T_c$  の構造を示す。

(ii)が  $K_2SeO_4$  に対応する。eq.(4)から  $\chi_p^{-1}$  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

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

$$T_0 = T_c - r$$

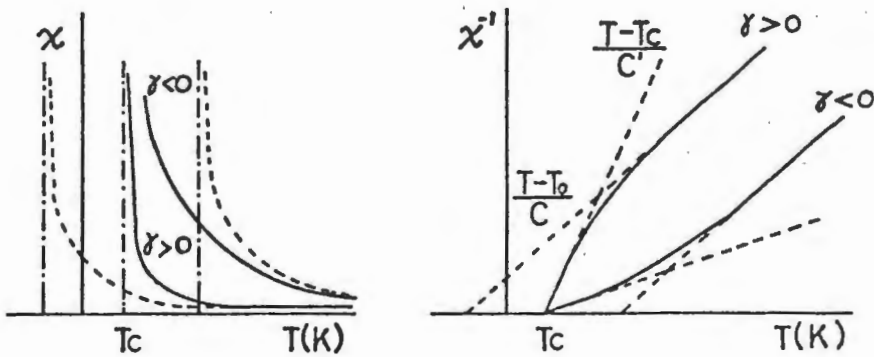


Fig. 4 Three-sublattice model に於ける  $\chi$ ,  $\chi^{-1}$  の振舞

$\chi_p^{-1}$  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  $\chi_p^{-1}$  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

$$C' \equiv C \frac{T_c - \theta}{2T_c + T_0 - \theta} \\ = \frac{\alpha C_1^2 + \beta C_2^2 - C_1 C_2 (\alpha + \beta + 4)}{2 \sqrt{(\alpha C_1 - \beta C_2)^2 + 4C_1 C_2}} + \frac{C_1 + C_2}{2}$$

$T_c$  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,

$$\chi_p^{-1} = \frac{T_c^2 + (\theta + r)T_c + \eta + \zeta r}{C(T_c^2 + \theta T_c + \eta)} (T - T_c) \\ + \frac{r(T_c + \zeta)(T_c^2 + (\theta - 2)T_c + \eta - \theta)}{C(T_c^2 + \theta T_c + \eta)^2} (T - T_c)^2 + \dots \\ \simeq \frac{T - T_c}{C'} \tag{11}$$

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-Ishibashi<sup>8)</sup> の Two-Nonequivalent-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<sup>9)</sup> 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  $\chi_1$  は

$$\chi_1 = 2 \frac{n - (f_1 + f_2) - 6(P_{1s}^2 + P_{2s}^2)}{n^2 - 2(f_1 + 6P_{1s}^2)(f_2 + 6P_{2s}^2)} \quad (13)$$

$P_{1s}^2 = P_{2s}^2 = 0$  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  $\chi_1$  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  $\chi_1$  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  $\chi_f$  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.

$(\text{Ni}_2)_2\text{SO}_4$  が Unruh<sup>6)</sup> や Sawada *et al.*<sup>7)</sup> が考えた様に、二副格子模型で表わされるフェリの構造を持つならば、 $\chi_p$  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.*<sup>11)</sup> や Anistratov *et al.*<sup>12)</sup> 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 Unruh<sup>10)</sup> の  $\chi_p^{-1}$  のデータは、 $T_c$  から  $0^\circ\text{C}$  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、 $\chi_p$  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。 $\epsilon_0$  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 Dvorak<sup>13)</sup> 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  $\Delta S$  が TGS の約 3.8 倍位である事等、大体良く説明出来る。

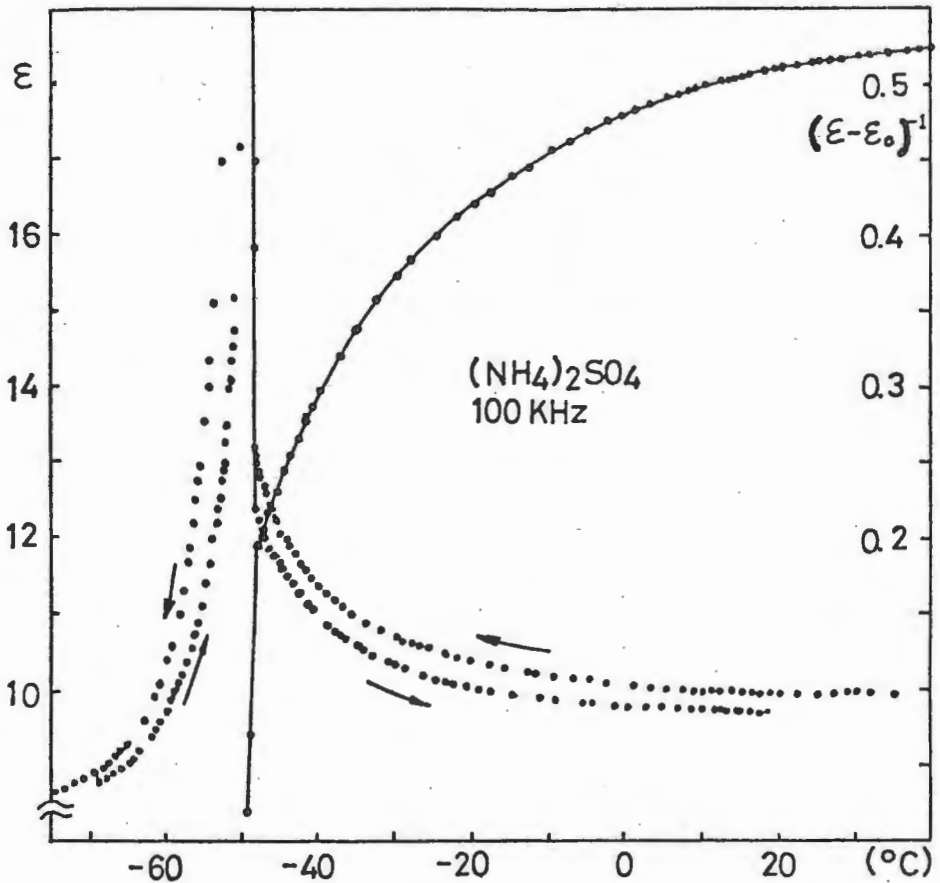


Fig. 5  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  の誘電率 ( $f = 100\text{kHz}$ ) . 冷却時, 加熱時の転移点は各々,  $-49.6^\circ\text{C}$ ,  $-49.4^\circ\text{C}$ . (7)式のパラメータは大体  $C = 2800$ ,  $T_c = 220$ ,  $\theta = 208$ ,  $T_0 = 1386$  である.

また  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  も同様のメカニズムの相転移をすると考えられ, 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  $\chi$  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<sup>14)</sup> はその様なものと考えられる. 最近,  $(\text{ND}_2)\text{BeF}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  の中間相が incommensurate な相であると報告されている.<sup>15), 16)</sup>

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.