HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	強誘電体のLB編集を振り返って
Author(s)	塩崎, 洋一
Relation	日本の結晶学（II）：その輝かしい発展. 日本結晶学会, 2014.8.
Issue Date	2014-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/57009
Type	book part
File Information	manuscript.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

強誘電体のLB編集を振り返って

塩崎洋一

Landort-Bornstein“Ferro- and Antiferroelectric Substances”が1969年にIII/3として出版されて以来，現在まで**図1**のように改版されながら出版されています．

出版年	巻	分冊数
1969	III/3	1
1975	III/9	1
1981-1982	III/16	2
1990	III/28	2
2001-2006	III/36	5
	III/46	Under preparation

図1　LBのFerro- and Antiferroelectric Substances

ここでは，最初のLBに扱われた内容を振り返ると当時この分野が物性にどんな貢献をしていたのかが推測できるでしょう．このようなことを思いながら今後の問題点を書き表すことができれば幸いに思います．強誘電体という概念はH. D. Megaw, Jona & Shiraneの教科書[1]の時代に広く確立され，同時代R. Pepinskyの率いるグループが精力的な活動をしていました．R. Pepinskyと言えば日本の結晶学の諸大先生には懐かしい方だと思います．星埜禎男先生のPepinsky研究室紹介[2]もその1つでしょう．沢田正三先生の強誘電体研究の紹介文[3]も大切なものであると思います．

Pepinsky時代から半呼吸置いた形で彼の推薦で三井利夫，中村英二の北大グループがこのLandort-Bornstein（略称LB）の編集を開始しました．著者は単にお手伝いで参加したので，本来三井先生が書かれるとよいのですが，敢えて引き受けてしまいました．ここでは最初のLB出版当時の物質群から当時の研究テーマを思い出してみたいと思います．

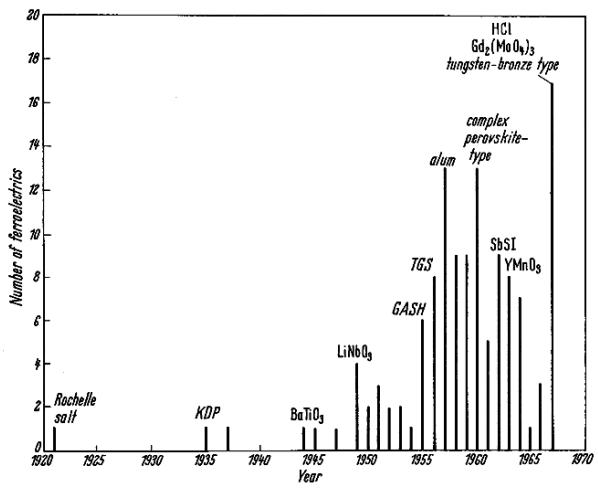

図2　主な物質群の発見

図2はRochelle塩（1921）の強誘電性の発見からKDP（1935），$BaTiO_3$（1945前後）とともに主な物質群の発見を示しています（III/3-p.36）．合成物の$BaTiO_3$が第2次世界大戦後，情報交換が行われるようになった時，多数の国で研究されていたことが判明したのは興味深いことです.[4] **図3**にIII/3に扱われたいくつかの物質群（強誘電性の発見の論文（年），簡単なコメント）を引用文献とともに示すので，今後の予測に役立てて欲しいと思います．ここではなるべく結晶学と関連の深いものを挙げました．

1）H. D. Megaw: Ferroelectricity in Crystals, London, Methuen（1957）.
F. Jona and G. Shirane: Ferroelectric Crystals, Oxford, Pergamon（1962）.

2）星野禎男：Pepinsky研究室の紹介，日本結晶学会誌　**1**, 40（1959）.

3）沢田正三：特集日本物理学会50周年記念“新強誘電体の発見をめぐって”，日本物理学会誌 **51**（1996）.

4）村田昭：驚異のチタバリ，丸善（1990）.
戦後の日本における強誘電体の研究の初期が述べられており，$BaTiO_3$，$PTiO_3$，$PZrO_3$，混晶系について扱われている．草分け時代の外国の大研究者の特別寄稿も収録されており，丁寧に読む価値のある一冊である．これからもPerovskite型酸化物の代表としての$BaTiO_3$の地位は変わらないと思われる．

5）$BiFeO_3$：Multiferroic，1963年に反強磁性が指摘された．
S. A. Fedulov, Yu. N. Venevtsev, G. S. Zhdanov, E. G. Smazhevskaya and I. S. Rez: Thesis of Reports of the Third All-Union Conference on Ferroelectricity in Russia, p.51 Izd-vo AN SSSR（1960）.
Yu. N. Venevtsev, G. S. Zhdanov, S. P. Solov'ev, E. V. Bezus, S. A. Ivanova, S. A. Fedulov and A. G. Kapyshev: Kristallografiya **5**, 620（1960）; *Soviet Phys.-Cryst.* **5**, 694（1961）.
G. A. Smolenskii, V. M. Yudin, E. S. Sher and E. Stolypin: *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **43**, 877（1962）; *Soviet Phys. JETP* **16**, 622（1963）.

6）$YMnO_3$：一群の強誘電体物質．1964年磁性転移が論じられ，現在はこの物質群の中に多数のME効果を示す物質が発見されている．
E. F. Bertaut, F. Forrat and P. H. Fang: *Compt. Rend.* **256**, 1958（1963）.
E. F. Bertaut, G. Roult, A. Delapalme, G. Bassi, M. Mercier,

A. Murasik, Vu Van Qui, A. Aleonard, R. Pauthenet, M. Chevreton and R. Jansen: *J. Appl. Phys.* **35**, 952 (1964).

7) Tungsten Bronze：強誘電性を示す酸化物集団
G. Goodmann: *J. Am. Ceram. Soc.* **36**, 368 (1953).
G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **97**, 237 (1954).

8) Pyrochlore type：強誘電性を示す酸化物集団
W. R. Cook Jr. and H. Jaffe: *Phys. Rev.* **88**, 1426 (1952).

9) Layer structure Pb，Sr，Bi，Baを含むものとして広く研究が開始された.
E. C. Subbarao: *J. Chem. Phys.* **34**, 695 (1961).
G. A. Smolenskii, V. A. Isupov and A. I. Agranovskaya: *Fiz. Tverd. Tela* **3**, 895 (1961)；*Soviet Phys.-Solid State* **3**, 651 (1961).
L. G. Van Uitert and L. Egerton: *J. Appl. Phys.* **32**, 959 (1961).
P. H. Fang, C. Robbins and F. Forrat: *Compt. Rend.* **252**, 683 (1961).

10) Boracite family：多数の物質からなるが，強誘電性を示すものは僅かであった．1966年の論文で強誘電性と強磁性の共存が述べられている.
Y. LeCorre: *J. Phys. Radium* **18**, 629 (1957).
E. Ascher, H. Schmidt and D. Tar: *Solid State Commun.* **2**, 45 (1964).
H. Ascher, H. Rieder, H. Schmid and H. Strössel: *J. Appl. Phys.* **37**, 1404 (1966).

11) SbSI family：大きな歪を伴って相転移を起こす針状結晶．相転移が変異型か秩序無秩序型かX線で議論された.
E. Fatuzzo, G. Harbeke, W. J. Merz, R. Nitsche, H. Roetschi and W. Ruppel: *Phys. Rev.* **127**, 2036 (1962).

12) $NaNO_2$ family：秩序無秩序型相転移を示す強誘電体であるが反強誘電性を示す狭い中間相をもつ物として発見された．後に磁性体で知られている強誘電体初の長周期構造であることがわかった.
S. Sawada, S. Nomura, S. Fujii and I. Yoshida: *Phys. Rev. Letters* **1**, 320 (1958).

13) KDP family：強誘電性相転移とH原子の運動との関連を中性子回折で詳細に研究された．理論的な展開は松原先生，徳永先生の研究を参照されたい.
G. Bush and P. Scherrer: *Naturwiss.* **23**, 797 (1935).

14) $(NH_4)_2SO_4$ family：当初3種類であったが，続々と発見され不整合相の研究に寄与.
B. T. Matthias and J. P. Remeika: *Phys. Rev.* **103**, 262 (1956).

15) Alum family
F. Jona, K. Vedam, T. Mitsui and R. Pepinsky: Unpublished work cited in "A. Jona, G. Shirane: Ferroelectric crystals, Oxford, Pergamon Press (1962)"
多数のメンバーが相転移する．その中でMASDのみ強誘電性の報告.

16) GASH family
A. N. Holden, B. T. Matthias, W. J. Merz and J. P. Remeika: *Phys. Rev.* **98**, 546 (1955).
有機分子Guanidineを要素とするもので，相転移が知られていない.

17) Thiourea：秩序無秩序型で中間相が変調構造となり，その波長が温度変化する．変調構造の中でDiscommensuration発生研究も行われた．Super Space Group建設時の議論にはこの物質の長周期構造も引用された.
A. L. Solomon: *Phys. Rev.* **104**, 1191 (1956).

18) DSP：プロピオン酸分子のパッキングと分極反転の関係
B. T. Matthias and J. P. Remeika: *Phys. Rev.* **107**, 1727 (1957).

19) TGS：秩序無秩序型の代表的な物質として広く研究されている．伊東先生の結晶構造変化，藤井先生のX線臨界散乱と双極子配向相関の研究は有名である.
B. T. Matthias, C. E. Miller and J. P. Remeika: *Phys. Rev.* **104**, 849 (1956).

20) Rochelle salt：Megaw, Jona & Shiraneの教科書によると自発分極の結晶学的変化を見ることは困難なほど小さい．その後イオンフレームの中で構成分子の相対的変位が明確にされたが，パスツール以来の光学異性体との関係は明らかではないようだ.
J. Valasek: *Phys. Rev.* **17**, 475 (1921).

21) Liquid crystals：当時の代表的な論文.
R. Williams and G. Heilmeier: *J. Chem. Phys.* **44**, 638 (1966).

22) Y. Tsujimi and M. Iwata: Private communication.

図3　III/3で扱われた物質群と簡単なコメント

振り返ると強磁性と対比される現象の後追いがよくみられますが，強誘電性を示す物質の諸性質の熱力学的関係（Devonshireの現象論，Landau理論）は磁性効果を直接取り込まなくても完結していたことでした．Curie Weiss則，自発分極，比熱，歪みのデータは最初に収録され，格子振動と関連して赤外データが収録されました．例外はLiquid crystalsで現在のME効果が意識されていたものと思われますが，強誘電体全般の扱いと同様に熱力学的関係に磁性効果を直接取り込んだ扱いはなかったようです．最近は新しい物質群が多数発見され，その中には多数のME効果をもつものが登場しています．ここでは電場による電気分極発生の大きさよりも磁場による電気分極発生の大きさが1/1000倍にもなるものが出現しています（**図3**の21項）．われわれはその分野に明るい方々を著者グループに迎え，III/46を準備中なので期待してください.

文　献

1) H. D. Megaw: Ferroelectricity in Crystals, London, Methuen (1957)；F. Jona and G. Shirane: Ferroelectric Crystals, Oxford, Pergamon (1962).
2) 星野禎男：日本結晶学会誌　**1**, 40 (1959).
3) 沢田正三：日本物理学会誌　51 (1996).
4) 村田昭：驚異のチタバリ, 丸善 (1990).

Yoichi Shiozaki, 北海道大学