SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

SbSIの強誘電的相転移

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2015-06-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 石川, 賢司, 亀山, 寛, 松村, 昭作, 豊田, 耕一 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00008619

SbSI の強誘電的相転移

石川賢司・亀山　寛・松村昭作*・豊田耕一

Dielectric Study of the Ferroelectric Phase Transition in SbSI Crystal

Kenji ISHIKAWA, Hiroshi KAMEYAMA, Shosaku MATSUMURA*
and Koichi TOYODA

The dielectric constant along the c-axis of SbSI crystal was measured in the vicinity of the phase transition point at a frequency range from 30 Hz to 5 MHz. It shows a peak at 20.9°C in heating and at 20.0°C in cooling. And also, it obeys the Curie-Weiss law above the phase transition point. The spontaneous polarization was determined by the measurement of the pyroelectric current. The phenomenological description of the ferroelectric phase transition in SbSI crystal was briefly discussed. The higher-order coefficients of the free energy expanded by the polarization, $F=\frac{1}{2}\chi P^2+\frac{1}{4}\xi P^4+\frac{1}{6}\zeta P^6$, were determined as $\xi=-5.28\times10^8\mathrm{Vm^5C^{-3}}$ and $\zeta=1.38\times10^{10}\mathrm{Vm^4C^{-5}}$, by means of the d.c. bias effect of the transition point. From the dielectric measurements, it is indicated that the phase transition in SbSI crystal is probably of the 1st order.

1. 緒　　言

1962 年に Fatuzzo ら[1] は SbSI が約 20°C 以下で c 軸方向に強誘電性を示すことを発見した。それより前1950年にDönges[2] は室温においてX線構造解析を行ない，この結晶は斜方晶系で空間群は Pnam-D_{2h}^{16} に属し，単位格子($a=8.49$ Å, $b=10.10$ Å, $c=4.16$ Å) 当り 4 個の SbSI 分子を含み，$S^{-2}Sb^{+3}I^{-1}$ 分子が c 軸方向に鎖状につながっていることを明らかにしたが，この空間群は対称中心を持つので常誘電相の構造であることは明白である。強誘電性の発見後，Toyoda ら[3] ならびに Arndt ら[4] はそれぞれ独立に低温でX線解析を行ない，この結晶は強誘電相で Pna2_1-C_{2v}^9 になることを明らかにした。その後，Takama ら[5] ならびに Kikuchi ら[6] のX線回折，Iwata ら[7] の中性子回折の研究によりこの結晶は Curie 点以下で Sb イオンと I イオンが c 軸方向に相対的に変位し，自発分極を生じて強誘電性を示すことを明らかにした。さらにまたこの結晶の相転移に関してはたとえば比熱,[8] 核四重極共鳴吸収[9] の研究がなされたが，Kawada ら[10] ならびに Mori ら[11] は光学的観察によりこの結晶が 1 次の相転移を起こすことを明らかにした。またこの相転移は電気的にも研究され，高誘電率を示すこと,[1,12] 異常に大きな圧電性を示すこと,[13,14] 焦電性[15] や履歴曲線[16] から自発分極が求められたが，最近 Samara[17] は相転移に対する圧力効果を調べ強誘電体のうちで最大の価を示すことを明らかにした。他方この結晶は強誘電性とともに光導電性を示すのでいわゆる半導体的な研究も行なわれているが，相転移に及ぼす光照射の影響についてはたとえば Fridkin[18] の現象論などの研究がある。

このように SbSI はいろいろな性質をあわせ持つ非常に特異な強誘電体であり，かつ分子式も非常に簡単であるので，強誘電性と導電現象との相互作用を調べる上で最適の結晶であると思われる。この結晶の強誘電性の発見後多くの研究がなされているが，現段階においては大形で良質の結晶を得ることが困難であることなどのために精密な測定はほとんどなされていない。われわれは変位型相転移に伴なうバンド構造の変化と強誘電性との関連を明らかにするために，この結晶の相転移の模様をくわしく調べる第一歩として誘電

* 現在　武蔵工業大学 (Now at Musashi Institute of Technology)

的性質を調べたので報告する。

2. 実　　験

2.1. 試　料

測定に使用した試料は前報[19]に述べた気相成長法により得られた針状結晶を，メタアクリル酸エステルに埋め込んで針状方向（c 軸）に垂直に切断し，両端を研磨した後で金蒸着を行なってからメタアクリル酸エステルを溶解して取り除くことによって作られたものである。試料の誘電率は結晶に加わる機械的応力にかなり左右されるので，金の蒸着電極に銀ペーストで接着した金の細線でつるしリード線を兼ねさせた。試料の大きさ（電極面積 A，電極間距離 d）は

$A=0.179\ \mathrm{mm}^2$,　$d=4.30\ \mathrm{mm}$

および

$A=0.175\ \mathrm{mm}^2$　$d=3.80\ \mathrm{mm}$

である。

2.2. 誘電率

2.2.1. 温度特性　誘電率の測定は Marconi 製万能ブリッジ（TF 1313 A型）を用いて小信号電圧のもとで行なった。温度特性の測定にあたっては，相転移点近傍での誘電異常を精密に測定するために試料温度の測定に特に留意した。そのためにガラス細管の中に試料ならびに温度測定用熱電対を挿入し，シリコンオイルを充てんして一様な温度分布になるようにした上で，このガラス細管を熱電素子を用いた水槽型恒温槽[20]に入れた。加熱および冷却速度は大体 0.3°C/min である。

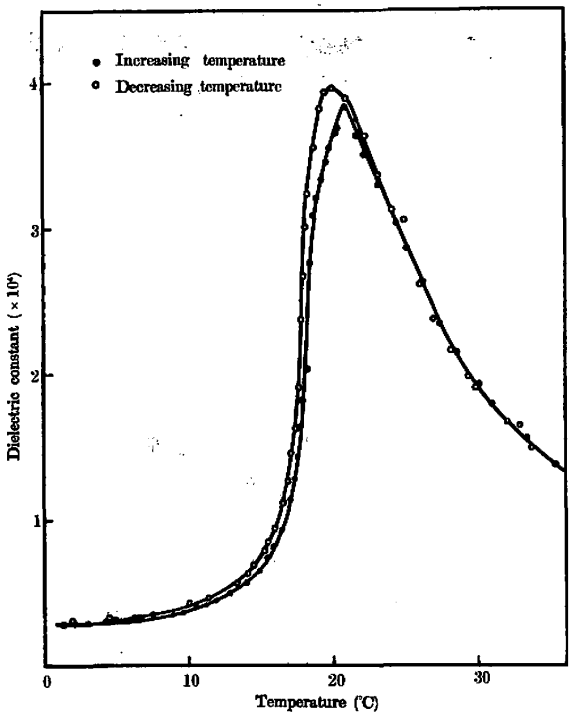

Fig. 1. Temperature dependence of the dielectric constant along the c-axis at 1 kHz.

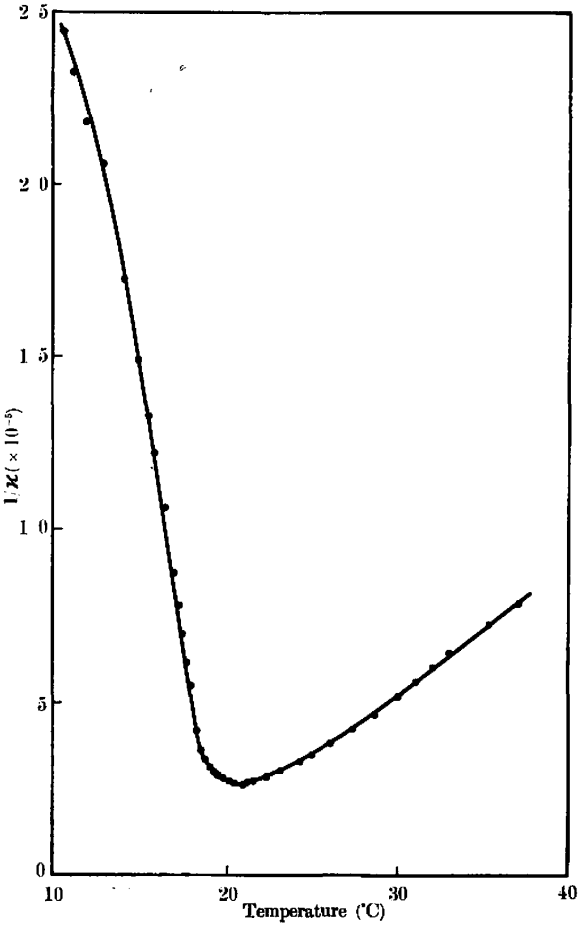

Fig. 2. Temperature dependence of $1/\kappa$.

1 kHz で測定した c 軸の誘電率の温度特性を **Fig. 1** に示す。誘電率は 20.9°C（加熱）で最高値を示し約 4×10^4 であるが，試料により幾分ばらつきがある。これは結晶の成長条件や，電極ならびにリード線の保持などに関連があると思われる。この相転移は1次相転移の特徴である温度履歴を伴ない，図から明らかなように相転移点が加熱時と冷却時で約 1°C 異なる。相転移点より上では **Fig. 2** に見られるように誘電率 κ は Curie-Weiss の法則

$$\kappa=\frac{C}{T-T_0} \tag{1}$$

を満たしている。ただし，$C=2.78\times10^5$°K, $T_0=15.4$°C である。この図から明らかなように転移点の下でも約 14°C までは χ（$\fallingdotseq 1/\kappa$）と温度は Curie-Weiss の法則と類似の直線関係を示しており，転移点の上下での $d\chi/dT$ の比は約 −8 で1次相転移であることを示している。

2.2.2. 周波数特性　安藤電気製広帯域誘電体損測定装置（TRS 10型）を用いて 30 Hz から 5 MHz

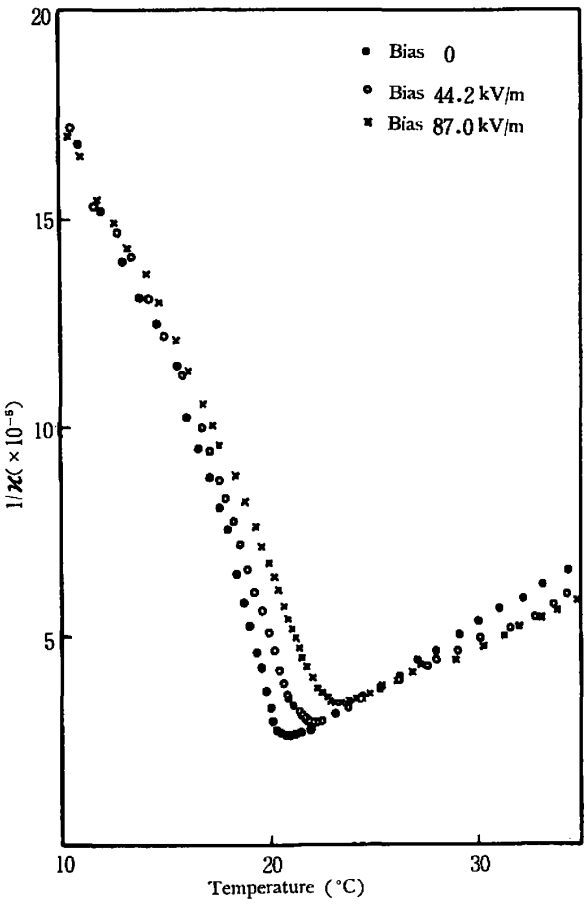

Fig. 3. Temperature dependence of $1/\kappa$ at various d.c. bias field.

の周波数域にわたって誘電率の温度特性を測定した。試料の共振周波数の所で自由状態から束縛状態に移行するためにわずかに変化する以外は，実数部についてはほとんど変化は認められず，損失は高周波になるに従い幾分増加の傾向があるが，分散周波数にはほど遠いと思われる。*

2.2.3. バイアス効果　相転移点 T_c のバイアス E_{bias} の依存性を調べるために，種々の直流バイアス電界のもとで 1 kHz の誘電率の温度特性を測定した結果の数例を **Fig. 3** に示す。測定はすべて温度を上昇（0.15°C/min）させながら行なった。なお試料は測定に先だって約 25°C で直流 20 kV/m 印加したまま約 0°C まで除冷して単分域化した。バイアスを印加しないときは $T_c=21.0$°C, $T_0=12.6$°C, $C=2.54\times10^5$°K である。バイアス電界に対して相転移点をプロットすると **Fig. 4** のごとく T_c は E_{bias} とともに直線的に増加し，$dT_c/dE_{bias}=2.66\times10^{-5}$°KV^{-1}m である。

2.3. 焦電性

自発分極の値は焦電流の測定から求めた。焦電流の測定はタケダ理研製マイクロマイクロアンメータ（TR-8型，電流感度 1 pA）と東亜電波製高感度記録計（EPR-3T型）を用いていわゆる検流計法によって測定した。試料は温度測定用熱電対とともに液体窒素用クライオスタット中(10^{-4}Torr)に圧電性を阻害しないように保持し，35°C で 23.3 kV/m 印加したまま−170°C まで冷印し，約20分間電極を短絡した後，約1°C/min の速度で温度を上昇した。自動記録から画き直した結果を **Fig. 5** に示す。焦電流は 20.9°C で鋭いピーク 129.3 pA を示した後急速に消滅する。焦電流の形は転移点の近くで微細構造を持っているのが自動記録に現われているが，これは相境界の移動に関連があると思われる。[12] 焦電流を時間(すなわち温度)で積分して求めた自発分極の温度特性を **Fig. 6** に示す。−170°C で 0.29_5 C/m², 0°C で 0.22 C/m² であり，すでに発表された値[1,15] と大体一致している。

焦電流の測定の際，相転移点下の温度からかなり急速（0.4°C/min以上）に温度上昇を行なうと，焦電流の振動現象が見られた。温度上昇速度が速いほど振動振幅も大きく，周期的波形がくずれて復雑な波形になっている。温度上昇速度がおそいと 30°C 附近から数°C の間に振動が見られるが，速くなるに従って相転移点附近から振動が始まっている。

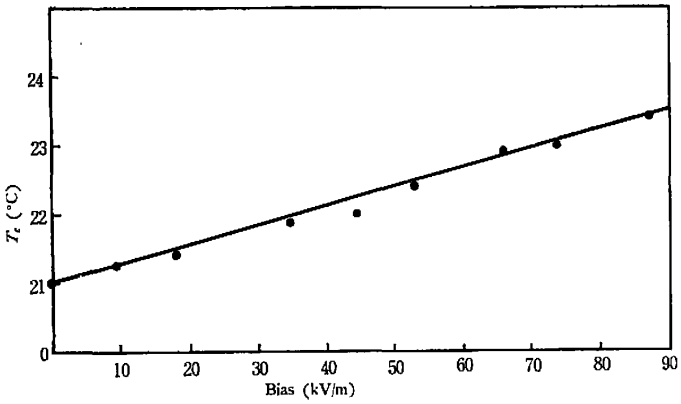

Fig. 4. Transition temperature vs. d. c. bias field.

3. 考　　察

強誘電体の自由エネルギー F は，応力がない状態で分極 P が1方向だけに限られている場合

$$F-F_0=\frac{1}{2}\chi P^2+\frac{1}{4}\xi P^4+\frac{1}{6}\zeta P^6 \qquad (2)$$

で表わされる。ただし，F_0 は分極 0 の自由エネルギーを表わし，展開係数 χ, ξ ζ は温度のみの関数である。電界 E は F を P で微分して

$$E=\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T=\chi P+\xi P^3+\zeta P^5 \qquad (3)$$

で与えられる。(3) 式の両辺を P で微分すると

* 3.3 GHz の測定でも未だ分散は起きていない。[21]

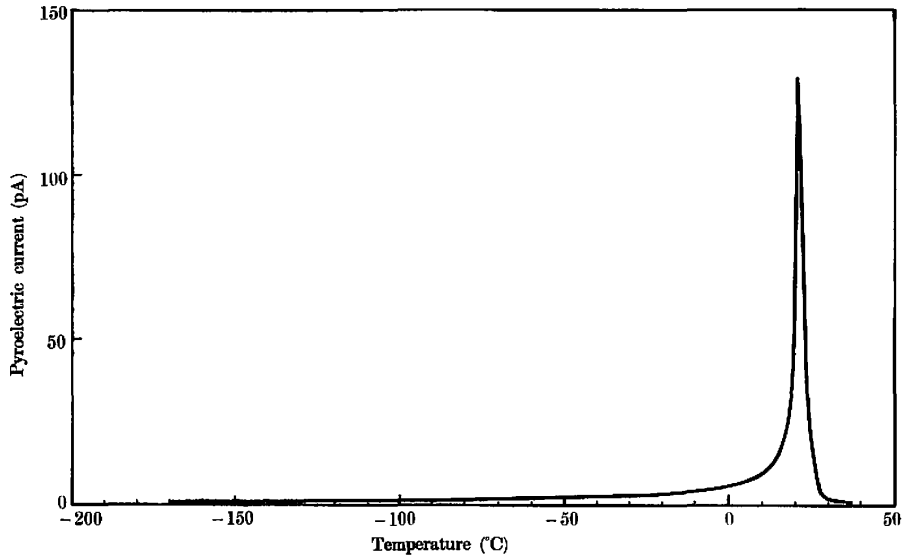

Fig. 5. Temperature dependence of the pyroelectric current.

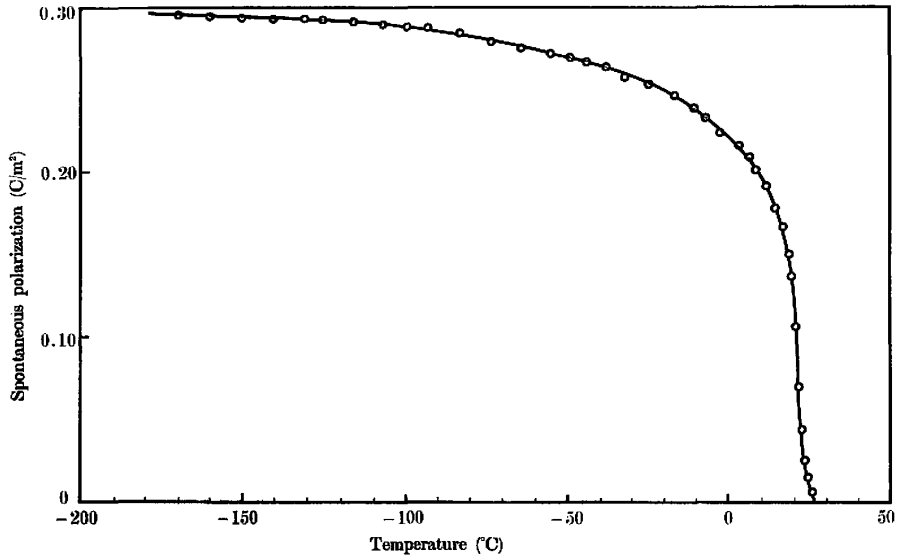

Fig. 6. Temperature dependence of the spontaneous polarization.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)=\chi+3\xi P^2+5\zeta P^4 \qquad (4)$$

で，転移点より上では $P=0$ であるから

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{P=0}=\chi \qquad (5)$$

となる。一方，誘電率は（$\kappa\gg1$ の場合）$\chi=1/\kappa$ であり，常誘電相においては (1) 式の Curie-Weiss の法則を満足する。

転移点における自発分極を P_0 とすると

$$\frac{1}{2}\chi P_0^2+\frac{1}{4}\xi P_0^4+\frac{1}{6}\zeta P_0^6=0 \qquad (6)$$

一方，P_0 は自発分極であるから $E=0$ でなければならない。すなわち，

$$\chi P_0+\xi P_0^3+\zeta P_0^5=0 \qquad (7)$$

転移点における χ を χ_0 とすると (6) 式と (7) 式から

$$P_0^2=\frac{3}{4}\left(-\frac{\xi}{\zeta}\right) \qquad (8)$$

$$\chi_0=\frac{3}{16}\frac{\xi^2}{\zeta} \qquad (9)$$

となる。ただし1次転移であるから $\xi<0$, $\zeta>0$ である。転移点以下では自発分極 P_s は $E=0$ から

$$\chi+\xi P_s^2+\zeta P_s^4=0 \qquad (10)$$

を満足する。$t\equiv T_c-T$, $t_0\equiv T_c-T_0$ とおくと（1）式は

$$C\chi=t_0-t \qquad (11)$$

となる。(8) 式と (11) 式を (10) 式に代入すると転移点 T_c は

$$T_c=T_0+\frac{3}{16}\frac{\xi^2C}{\zeta} \qquad (12)$$

で与えられる。

1次転移の場合には転移点 T_c のバイアス $E_{\rm bias}$ への依存は Clausius-Clapeyron の式

$$\frac{dT_c}{dE_{\rm bias}}=-\frac{\Delta P}{\Delta S} \qquad (13)$$

で与えられる。ここで ΔP および ΔS はそれぞれ T_c における分極 P およびエントロピー S の飛びである。$\Delta P=-P_0$ で (8) 式で与えられ，一方エントロピー S は $S=-(\partial F/\partial T)_P$ で与えられるから，$S_{\rm para}=0$, $S_{\rm ferro}=-(\partial F/\partial T)_{P=P_0}$ より $\Delta S=S_{\rm para}-S_{\rm ferro}$ は

$$\Delta S=\frac{1}{2}\frac{d\chi}{dT}P_0^2=\frac{1}{2C}P_0^2 \qquad (14)$$

従って (14) 式を (13) 式に代入して

$$\frac{dT_c}{dE_{\rm bias}}=\frac{2C}{P_0}=2C\left(-\frac{4}{3}\frac{\zeta}{\xi}\right)^{1/2} \qquad (15)$$

となる。

自由エネルギーの展開係数のうち χ は誘電率の温度特性から (1) 式で決められ，ξ および ζ は次のごとき実験から求められる。

（i） 転移点における誘電率と自発分極の値
（ii） 転移点より上での誘電率の分極依存性
（iii） 誘電率の電界依存性
（iv） 二重履歴曲線

（i）の方法は転移点における自発分極の飛びがはっきりしているときには (7) 式と (8) 式から容易に決ま

Table 1. Comparison of characteristic coefficients for several ferroelectrics of the 1st order phase transition.

Material	C (°K)	ξ (cgs-esu)	ζ (cgs-esu)	Reference
SbSI	2.5×10^{5}	-6.5×10^{-13}	18.9×10^{-23}	present study
$BaTiO_3$	1.7×10^{5}	-6.8×10^{-13}	2.3×10^{-23}	23
$KNbO_3$	2.4×10^{5}	-20.0×10^{-13}	24.6×10^{-23}	24
$NaNO_2$	5.1×10^{3}	-1.2×10^{-10}	6×10^{-19}	25
KNO_3	5.6×10^{3}	-6×10^{-10}	4×10^{-19}	26

るが，そうでない場合には最小自乗法などの方法を用いて (10) 式により求めねばならない。(iii)の方法には信号電界を変化して誘電率を測定する方法と，誘電率のバイアス効果を測定する方法がある。

2.2.3 で述べた誘電率のバイアス効果の実験結果を用いて (iii) の後者の方法で展開係数を決定することにする。**Fig. 5** からバイアスがかかっていない場合

$$T_c=21.0°C,\quad T_0=12.6°C,$$
$$T_c-T_0=8.4°C,\quad C=2.54\times10^{5}°K$$

であり，**Fig. 6** から

$$\frac{dT_c}{dE_{bias}}=2.66\times10^{-5}\ °KV^{-1}m$$

であるから，(12) 式と (15) 式から

$$\xi=-5.28\times10^{8}Vm^{5}C^{-3}=-6.53\times10^{-13}cgs\text{-}esu,$$
$$\zeta=1.38\times10^{10}Vm^{4}C^{-5}=1.89\times10^{-22}cgs\text{-}esu$$

を得た。この値は Grekov ら[22] がバイアス電界のもとで光学的観察により得た値 $\xi=-7\times10^{-13}$, $\zeta=9\times10^{-22}$(cgs-esu) や，Kawada[16] が履歴曲線から求めた自発分極の温度依存から求めた値 $\xi=-4.0_3\times10^{-13}$, $\zeta=1.0_8\times10^{-22}$ (cgs-esu) と大体一致する。他の1次転移の強誘電体と比較するために **Table 1** に $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaNO_2$, KNO_3 などの値とともに示す。この表からもわかるように，SbSI はペロブスカイト型構造ではないが，$BaTiO_3$ などと同様に変位型強誘電体であることを示唆している。展開係数を用いて計算した転移点での自発分極の飛びは 0.17 C/m² であり，**2.3** で述べた焦電流より決定した自発分極の値と大体一致する。

4. 結　　言

SbSI の強誘電的相転移について，主として誘電率の測定から現象論的考察を行なった。分極 P で展開した自由エネルギー F の係数は $\xi=-5.28\times10^{8}Vm^{5}C^{-3}$, $\zeta=1.38\times10^{10}Vm^{4}C^{-5}$, Curie-Weiss 定数は $C=2.54\times10^{5}°K$ で，他の1次転移の強誘電体と比較して変位型強誘電体であることを示唆する結果を得た。SbSI の相転移の現象論的取り扱いをさらに進めるためには，他の方法で求めた展開係数との比較や，その温度依存性を調べるなどさらに精密な測定を行なうことが必要である。

最後に常日頃ごべんたついただいている武藤時雄教授，結晶育成を担当していただいた古屋里子技官に感謝いたします。

文　　献

1) E. Fatuzzo, G. Harbeke, W. J. Merz, R. Nitsche, H. Roetschi and W. Ruppel: Phys. Rev. **127**, 2036 (1962).
2) E. Dönges: Z. anorg. u. allgem. Chem. **263**, 112 (1950).
3) 豊田，渋谷：物理学会分科会 **13 p-C-8** (昭 38. 10).
4) R. Arndt und A. Niggli: Naturwiss. **51**, 158 (1964).
5) T. Takama and T. Mitsui: J. Phys. Soc. Japan **23**, 331 (1967).
6) A. Kikuchi, Y. Oka and E. Sawaguchi: J. Phys. Soc. Japan **23**, 337 (1967).
7) Y. Iwata, S. Fukui, N. Koyano and I. Shibuya: J. Phys. Soc. Japan **21**, 1846 (1966).
8) T. Mori, H. Tamura and E. Sawaguchi: J. Phys. Soc. Japan **20**, 281 (1965).
9) N. N. Krainik, S. N. Popov and I. E. Myl'nikova: Soviet Phys.-Solid State **8**, 2933(1967).
10) S. Kawada and M. Ida: J. Phys. Soc. Japan **20**, 1287 (1965).
11) T. Mori, H. Tamura and E. Sawaguchi: J. Phys. Soc. Japan **20**, 1294 (1965).
12) T. Mori and H. Tamura: J. Phys. Soc. Japan **19**, 1247 (1964).
13) D. Berlincourt, H. Jaffe, W. J. Merz and R. Nitsche: Appl. Phys. Letters **4**, 61 (1964).
14) K. Hamano, T. Nakamura, Y. Ishibashi and T. Ooyane: J. Phys. Soc. Japan **20**, 1886 (1965).
15) K. Imai, S. Kawada and M. Ida: J. Phys. Soc. Japan **21**, 1855 (1966).

16) S. Kawada : J. Phys. Soc. Japan **25**, 919 (1968).
17) G. A. Samara : Phys. Letters **27 A**, 232 (1968).
18) V. M. Fridkin: JETP Letters **3**, 161(1966).
19) 石川，古屋，豊田：静大電研報告 **3**, 5 (1968).
20) K. Ishikawa and K. Toyoda : Bull. Res. Inst. Electron. Shizuoka Univ. **3**, 53 (1968).
21) 細谷将彦：修士論文（北海道大学，1967).
22) A. A. Grekov, V. A. Lyakhovitskaya, A. I. Rodin and V. M. Fridkin : Soviet Phys. - Solid State **8**, 2470 (1967).
23) W. J. Merz: Phys. Rev. **91**, 513 (1953).
24) S. Triebwasser: Phys. Rev. **101**, 993(1956).
25) S. Nomura : J. Phys. Soc. Japan **16**, 2440 (1961).
26) A. Chen and F. Chernow: Phys. Rev. **154**, 493 (1967).

(1968年12月1日受理)