

## Sb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>SIの誘電的性質

メタデータ	言語: jpn 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, 四方, 義昭, 豊田, 耕一 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.14945/00008621">https://doi.org/10.14945/00008621</a>

# Sb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>SI の誘電的性質

石川賢司・四方義昭\*・豊田耕一

## Dielectric Properties of Sb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>SI

Kenji ISHIKAWA, Yoshiaki SHIKATA,\* and Koichi TOYODA

Temperature dependences of dielectric constant and of spontaneous polarization were measured for vapor grown Sb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>SI crystals with different values of  $x$ . The transition temperature  $T_c$  shifts toward the lower temperature side with increasing  $x$ . The shift is expressed by a simple relation  $T_c(x) = T_c(0) - Ax$ , where  $T_c(0) = 20^\circ\text{C}$  and  $A = 550^\circ\text{C}$ . The dielectric constant of Sb<sub>0.88</sub>Bi<sub>0.12</sub>SI at the Curie point reaches a value as high as  $1.1 \times 10^5$ .

### 1. ま え が き

近年、物性研究の各分野において、種々の混晶系に関する研究が行われている。それらの研究の目的は様々であろうが、まず第一に、物理的諸特性の多様化が可能になることがあげられる。それによって希望の性質をもつ物質を創り出すわけである。PZT, KTNなどはそのよい例であろう。第二には、物質内での特定の原子(分子, 基)の役割を明らかにすることを目的とするもので、その例としては希薄磁性体, あるいは強誘電体におけるアイソトープ効果の研究などがあげられる。

さて、強誘電体における混晶系の研究は1950年代にペロブスカイト型を主とするセラミックについて数多くの研究がなされ、かなりの成果を得たのであるが、混晶における置換原子の役割は何かとなると、現在まで統一的解釈はほとんどないようである。われわれは以下に述べる理由から SbSI-BiSI の混晶を作成し、その誘電的性質を混晶比を変えて調べ、上記の問に答えるための基礎的データとすべく実験を行った。すなわち、(1)SbSI と BiSI の結晶系はいずれも斜方晶系で、室温における格子定数は SbSI で  $a = 8.522(3)$ ,  $b = 10.130(4)$ ,  $c = 4.088(2)\text{\AA}$ ,<sup>1)</sup> BiSI で  $a = 8.519(5)$ ,  $b = 10.177(8)$ ,  $c = 4.172(6)\text{\AA}$ <sup>2)</sup> であって両者は極め

て近い。(2)SbSI は  $20^\circ\text{C}$  付近に転移点をもつ強誘電体である。一方 BiSI はわれわれが 4 K から 300 K まで測定した限りでは相転移は存在しなかった(ただし Nitsche ら<sup>3)</sup>は BiSI が  $-160^\circ\text{C}$  に相転移点をもつ強誘電体であると報告している)。以上のことから両者の混晶を作成することにより強誘電体から非強誘電体に移っていく様子を調べることができると思われる。

SbSI-BiSI の混晶に関する研究は、1964 年に Nitsche らにより行われた。<sup>3)</sup> 彼らはブリッジマン法を用いて混晶を作成し、生成インゴット中の様々な位置からいくつかの試料を切り出して、その強誘電的相転移温度  $T_c$  を調べた。その結果は、試料位置がアンブルの下端に近づくにつれて、 $T_c$  が低温側にほぼリニアに移動し、最下端では約  $-160^\circ\text{C}$  に達した。一方両端物質である SbSI および BiSI をブリッジマン法により作成した結果、それらの  $T_c$  はそれぞれ  $22^\circ\text{C}$  および  $-160^\circ\text{C}$  であった。Nitsche らの仕事が行われたのち、BiSI の誘電特性を調べる研究が二、三行われたが、詳しい結果は報告されていない。<sup>4)</sup>

### 2. 試料の準備

#### 2.1. Sb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>SI の結晶成長

Sb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>SI の結晶を気相成長法を用いて作成した。まず、純度 99.999% の Sb, Bi, S, I 各単体原料から SbI<sub>3</sub>, BiI<sub>3</sub>, および Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> をあらかじめ合成しておき、それらを後に述べるような混合比で混合しパイレックスアンブル中に入れ、2セクション電気炉

\* 現在日本電信電話公社(Now at Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation)

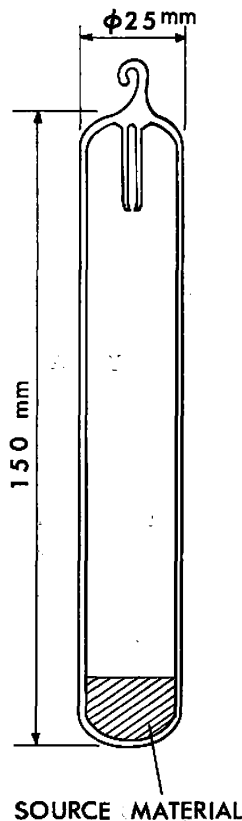


Fig. 1. A sketch of an ampoule used for the crystal growth.

内に置き成長させる。 $\text{SbI}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ の合成法は文献5)に述べた方法をそれぞれ採用した。 $\text{BiI}_3$ の合成法は $\text{SbI}_3$ の合成法においてSbをBiに変えるだけで全く同様な方法を用いた。得られた化合物をメノウ乳鉢で粉末とし、Fig. 1に示すようなパイレックスアンプル中に真空封入する。このときアンプル内部および種子結晶ホルダー(パイレックスガラス製)はよく洗滌、乾燥したのち $550^\circ\text{C}$ で約1時間から焼きする。封入時の真空度は $10^{-5}\text{mmHg}$ 程度である。混晶比 $x$ は、仕込量中の $\text{SbI}_3$ と $\text{BiI}_3$ の比を変えることにより制御した。 $x$ の決定は次節で述べるようにX線マイクロアナライザーを用いて行った。原料化合物の混合比を

Table 1に示すが、それからわかるように、この比は $\text{Sb}_1\text{-Bi}_x\text{SI}$ の化学量論的組成比からかなりずれている。これは、経験的に $\text{Sb}_2\text{S}_3$ の混合比を増したほうが、結晶が成長しやすいことがわかったからである。電気炉は2セクションに分かれ、上部は成長部であり下部は原料部である。それぞれの温度は最終的にはTable 1に示すような温度に設定したが、温度を上昇させるときアンプル内の結晶が成長する部分に $\text{SbI}_3$ 、 $\text{BiI}_3$ などが付着することがある。そのようなことを防ぐために、最初成長部の温度を設定値よりやや低めにしておき、1~2時間放置したのち最終的な設定値にした。使用した電気炉の温度変動は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内である。得られた結晶の断面積、 $x$ 、 $T_c$ もTable 1に示してある。結晶の長さはいずれもas-grownの状態では3~5mmである。 $x=0.23$ より大きな $x$ をもつ結晶はかなり得にくく、この点に関してはさらに結晶成長条件を研究する必要がある。

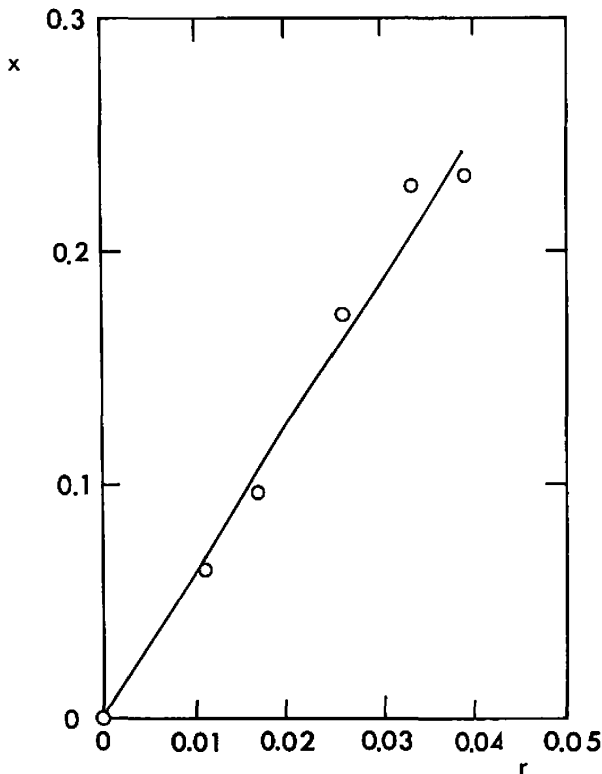
得られた結晶は $c$ 軸(成長軸、強誘電軸)に沿って裂けやすいので、アクリル樹脂に埋め込んだのちに $c$ 軸に垂直に切り出した。 $c$ 面はカーボランダム、さらにアルミナ粉末により研磨したのち、両面に金蒸着を行って電極とした。

## 2.2. 混晶比 $x$ の決定

$\text{SbSI}$ のSbをBiで一部置換した量をモル比で $x$ とすると混晶の分子式は $\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{SI}$ と表わされる。この $x$ を求めるにはいくつかの方法があるが、いずれにしる、正確に決めることはかなりむづかしい。とくに置換した原子がもとの原子と同じ格子位置に入っているかどうかを決めることは極めて困難である。われわれは、おおよそ目安を得るために、X線マイクロアナライザー(EMX)を用いて $x$ の決定を行った。すなわち、前節とほぼ同様な方法で作成した $\text{SbSI}$ のas-grownの表面からのEMX散乱強度(Sb)を $x=0$ に対応するものとし、その他の混晶試料のSb散乱強度の $\text{SbSI}$ の強度に対する比をそのまま $x$ として採用

Table 1. Conditions for the crystal growth and  $T_c$  of the crystals obtained.

$x$	Mixing ratio in mole-fraction			Temperature of the furnace		Growth period (day)	Cross section ( $\text{mm}^2$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )
	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	$\text{SbI}_3$	$\text{BiI}_3$	Growing zone	Material zone			
0.063	4	0.90	0.10	370	382	20	0.35	-4
0.097	4	0.85	0.15	370	382	27	2.00	-23
0.173	4	0.77	0.23	370	382	17	4.40	-64.3
0.228	4	0.70	0.30	370	382	6	0.62	-90
0.233	4	0.65	0.35	370	380	13	2.08	-98



**Fig. 2.** Bi composition  $x$  in the obtained crystal as a function of  $r$ , where  $r = (\text{Bi molar fraction in the starting compounds}) / (\text{Total molar fraction of metals in the starting compounds})$ .

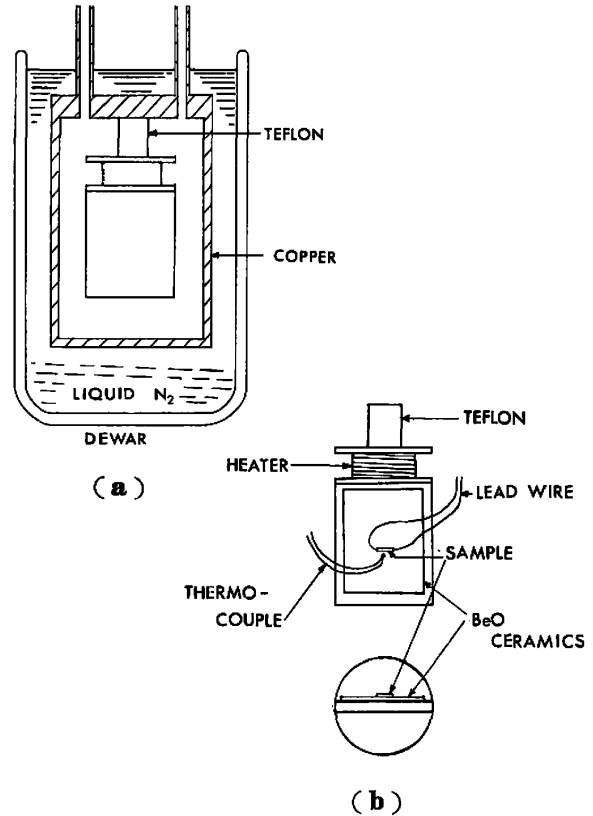
した。補正はバックグラウンドによるカウント数を考慮したのみで、その他吸収補正などは行わなかった。したがって  $x$  の値は数%の誤差を含むことも考えられる。 $x$  の値の有効数字が2ケタであるのは、 $x$  と  $T_c$  の直線関係を仮定し、 $T_c$  から  $x$  を逆算したからである。この点に関しては、正確な  $x$  の値を決めるための研究が必要である。**Fig. 2** に仕込量中における Sb と Bi の総量に対して、Bi の占める割合をモル比で表わした量  $r$  と、そのとき得られた結晶の  $x$  の間の関係を示す。測定範囲では  $x$  はほぼ  $r$  に比例していることがわかる。 $r$  が 0.04 から 0.05 程度の範囲では結晶はかかなりできにくく、なかには外見が二つの部分に分かれているものもあった。たとえば  $r = 0.044$  の結晶 ( $x$  にして 0.28 程度になるように予想して作成したもの) では、誘電率-温度曲線において誘電率がピークを二つもち、また自発分極-温度曲線においても階段状になってしまった。このような特性を示すのは、その組成が結晶内部で一様でなく、異なる  $x$  をもつ二つの部分に分かれてしまったためと考えられる。さらに  $r$  を増して 0.056 とした場合、得られた結晶は 77K~300K の範囲で自発分極をもたない。 $x$  が 0.3 を越す混晶を再現性よく得るには、さらに結晶成長法の研究を進める

必要がある。

### 3. 測定方法

#### 3.1. 誘電率の温度依存性

試料の電気容量の温度依存性を測定し、平行平板コンデンサの仮定を用いて誘電率を算出した。測定に使用した容量計は Marconi TF-1313A 型ブリッジおよ



**Fig. 3.** A sketch of (a) the cryostat, and (b) the sample holder.

び三和無線 MI-312 型容量計である。信号周波数は TF-1313A で 1 kHz, MI-312 で 1 MHz, また信号電圧は TF-1313A で最大 120 mV, MI-312 で 10 mV である。測定温度範囲は試料により異なるが、ほぼ  $-150^{\circ}\text{C}$  から  $+50^{\circ}\text{C}$  である。温度制御は簡単なクライオスタットを用い、以下に述べる方法で行った。クライオスタットの構造は **Fig. 3** に示したように、直径 60 mm, 長さ 140 mm の銅製の円筒状容器の内部にヒーターを巻いた真ちゅう製試料ホルダーをテフロンで外筒と熱的、電気的に絶縁してとりつけたものである。試料ホルダーにベリリア板をとりつけ、その上に試料を GE#7031 接着剤ではり付けた。試料の温度の制御は銅容器内に入れたヘリウムガスの気圧を変えることと、ヒーターに流れる電流を調節する二つの方法を併用して行った。温度の検出にはクロメル・アルメル熱電対を用いた。検出位置は試料から 2~3 mm 以内とし、ベリリア板上に上記接着剤ではり付けた。温

度変動はかなり長時間にわたり  $\pm 1^\circ\text{C}$  程度に保つことができた。

### 3.2. 自発分極の温度依存性

自発分極の測定は焦電法を用いて行った。300V/cm 程度の電界によってポーリング操作を行った後、低温のまま数時間電極の両端をショートする。長時間ショートしたのちにもなお 50 pA 程度の電流が温度一定でも残ることがあったが、この電流は自発分極の大きさとは関係のない量として引き去った。上記のような操作を行ったのち、電極の両端に微小電流計をつなぎ、一定速度で温度を上昇させていくとそれに伴って焦電流が流れはじめる。この測定値を積分して自発分極を温度の関数として得る。クライオスタットは 3.1 に述べたものを用いた。焦電法による自発分極の測定は、他の方法、たとえばヒステシス法などにくらべてかなり簡便である。しかし誤差を生ずる原因が多く、自発分極の特性を定量的に議論する場合にはかなり注意が必要である。注意すべき点の主なものをあげると、(1)低温で自発分極が充分飽和するようにする。(2)焦電流が少ないところでも正確に電流値を読みとれるよう電流計の感度を適当に選ぶ。(3)測定系のインピーダンスにくらべて電流計の入力インピーダンスを充分低くとる。(4)焦電流以外に結晶中の不純

物単位、表面単位などからの熱解放電流も流れるので注意が必要となる。以上のような点を考慮しなくてはならないが、SbSI 系の強誘電体は比較的比抵抗が小さい(室温で  $10^9 \Omega\text{cm}$  程度)ので純粋に焦電流のみを測定することはかなり困難である。

## 4. 結果と討論

### 4.1. 誘電率の温度依存性

$\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{SI}$  の誘電率の温度依存性をいくつかの  $x$  について測定した結果を Fig. 4 に示す。それによると、誘電率がピークを示す温度  $T_c$  は  $x$  が増加するにつれて低温側に移動している。 $T_c$  における誘電率の大きさは  $x$  の増加とともに増加しており、 $x=0.17$  で最大となって、それ以上の  $x$  で突然小さくなる。このように、混晶における誘電率が両端物質における値よりも大きくなる例はかなり多く見られる。たとえば、<sup>6)</sup>  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZrO}_3$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  (以上いずれもセラミック)などで観測されている。 $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_{6(1-x)}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{6x}$  の混晶では  $x=0$  で最大の誘電率を示すが、 $x$  が増すにつれて一度減少したピーク値が  $x=0.057$  で再び極大を示すことが報告されている。<sup>7)</sup> しかし現在までのところ統一的理解はまだないようである。Fig. 5 に  $T_c$  を  $x$  の関数とし

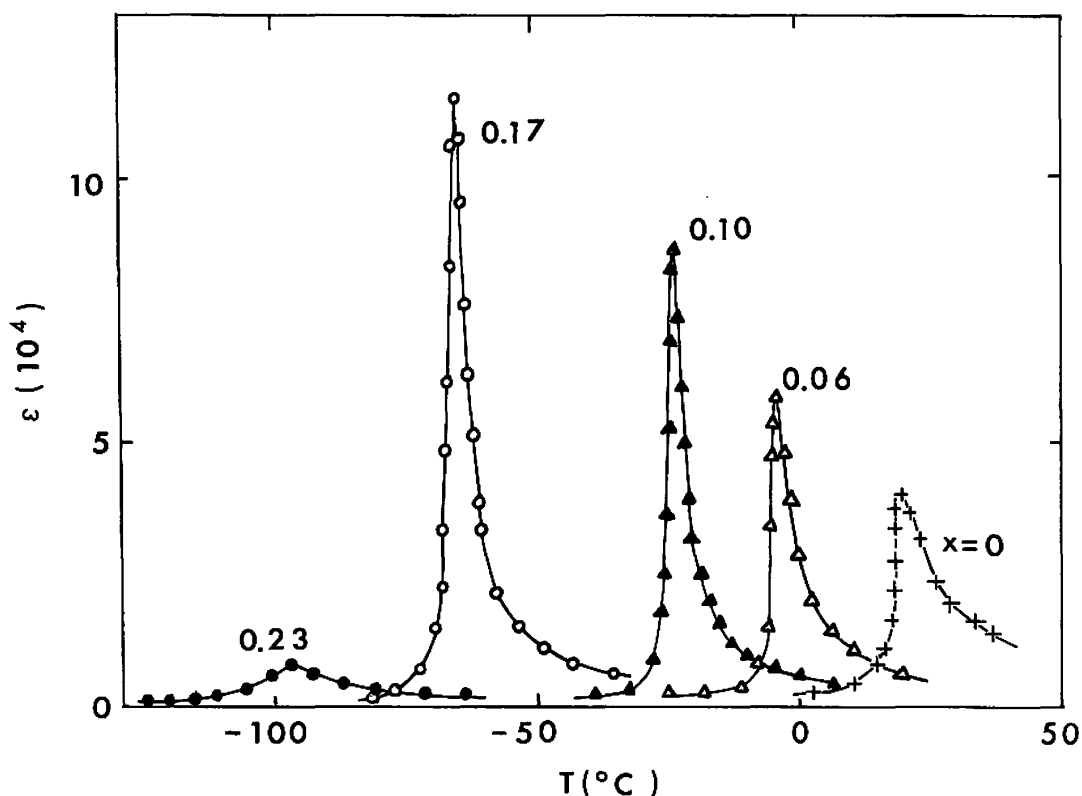


Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant in  $\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{SI}$  for different  $x$ .

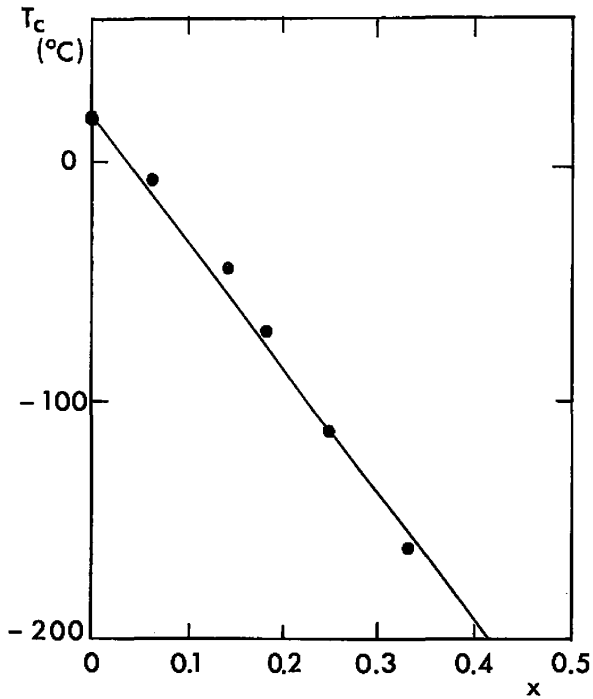


Fig. 5. Transition temperature  $T_c$  of  $Sb_{1-x}Bi_xSI$  as a function of  $x$ .

て示す。それによると  $T_c$  と  $x$  の関係はほぼリニヤーであって、 $x$  における  $T_c$  を  $T_c(x)$  と書くと、

$$T_c(x) = T_c(0) - Ax \quad (1)$$

と表わすことができる。ここで  $T_c(0) = 20^\circ\text{C}$ 、 $A = 550^\circ\text{C}$  である。この線型関係がさらに大きい  $x$  に対しても成り立つとすると、 $x = 0.86$  で  $T_c$  が  $-273^\circ\text{C}$  となってしまう、**BiSI** では  $T_c$  は存在しないことになる。すなわち、**BiSI** は強誘電体でないという可能性もある。この点に関してはさらに大きな  $x$  について測定する必要がある。 $A$  の値は、前に述べた  $Ca_2Sr-(C_2H_5CO_2)_{8(1-x)}(CH_3CO_2)_{8x}$  における  $A = 600^\circ\text{C}$  とほぼ等しい。しかし、 $KD_{2(1-x)}H_{2x}PO_4$  ( $A = 106^\circ\text{C}$ )、 $(NH_2CH_2COOH)_3(SO_4)_{1-x}(SeO_4)_x$  ( $A = 23^\circ\text{C}$ )<sup>9)</sup> とくらべるとかなり大きい (参照文献 7) による。さて、次に誘電率の逆数を温度の関数として Fig. 6 に示す。図から明らかなように、 $x = 0$  から 0.23 まですべての試料について Curie-Weiss の法則が成立していることがわかる。すなわち、誘電率を  $\epsilon$  とすれば

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (T > T_0) \quad (2)$$

$C$  は Curie-Weiss 常数、 $T_0$  は常誘電的 Curie 温度である。各  $x$  における  $C$  および  $T_0$  は Table 2 にまとめてある。次に逆誘電率の直線の傾きの  $T > T_0$

Table 2. Coefficients in the phenomenological relation (3) for several  $x$ .

$x$	$T_c - T_0 (^\circ\text{C})$	$C (\times 10^5 \text{K})$	$\xi (\times 10^3 \text{C}^{-2} \text{m}^4)$	$\zeta (\times 10^{-1} \text{C}^{-4} \text{m}^8)$
0	8.4	2.54	-5.4	1.67
0.063	3.0	1.92	-11.5	15.9
0.097	1.5	1.48	-20.0	74.1

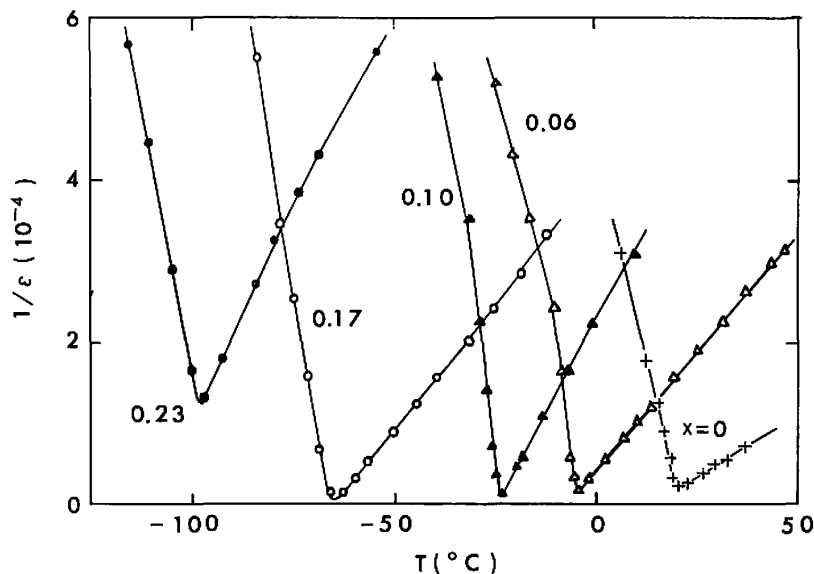


Fig. 6. Temperature dependence of reciprocal dielectric constant in  $Sb_{1-x}Bi_xSI$  for different  $x$ .

と  $T < T_c$  における比について考える。この傾き

$$a \equiv \frac{[d(1/\epsilon)/dT]_{T < T_c}}{[d(1/\epsilon)/dT]_{T > T_c}} \quad (3)$$

は相転移現象を論ずるときに重要な量であって、単純化された現象論によれば、相転移が一次相転移の場合  $a = -8$ 、二次相転移の場合  $-2$  である。実際には  $-8$  から  $-2$  までいろいろな値を示すことが示される。<sup>10)</sup>  $\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{SI}$  の  $a$  は  $x$  を変えることによって変化する。この様子を Fig. 7 に示す。それによると、 $a$  は  $x=0$  において  $-7.9$  であり、 $x$  を増加させるにしたがって  $-3$  にまで減少している。このことは  $\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{SI}$  における強誘電的相転移が  $\text{SbSI}$  の一次相転移から二次相転移に変っているのではないかと予想させる。この点に関しては比熱測定などによる直接的検証が待たれる。

#### 4.2. 自発分極の温度依存性

$\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{SI}$  の自発分極  $P_s$  の温度依存性を種々の  $x$  について Fig. 8 に示す。自発分極が 0 になる温度は各試料の誘電率がピークを示す温度とはほぼ一致している。 $P_s$  はすべての試料において低温領域で飽和する傾向をもち、その飽和値は  $x$  の増加とともに小さくなっていく。ただし、この  $P_s$  の低温域での飽和の様子はかなりデータの再現性が悪い。これは転移点から  $100^\circ\text{C}$  以上離れたような低温域では  $P_s$  の温度変化

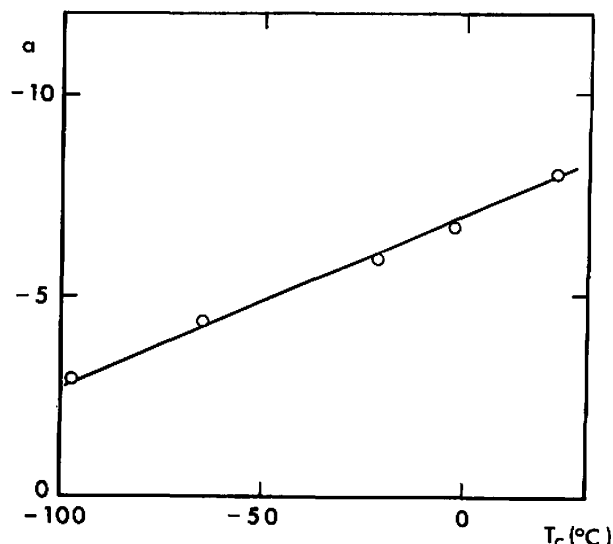


Fig. 7.  $a$ : the ratio of slopes of the  $1/\epsilon$  vs  $T_c$  plots, above and below the Curie point, as a function of  $x$ .

が極めて少なく、したがって焦電流も非常に小さいものとなるため、試料の分極操作（ポーリング）方法、試料内の不純物単位や表面単位からの熱解放電流などの影響を受け易いためであると考えられる。この点に関しては現在  $P_s$  の交流測定法等を検討中である。

強誘電体の自由エネルギー  $F$  を

$$F = \frac{1}{2} \chi P^2 + \frac{1}{4} \xi P^4 + \frac{1}{6} \zeta P^6 \quad (3)$$

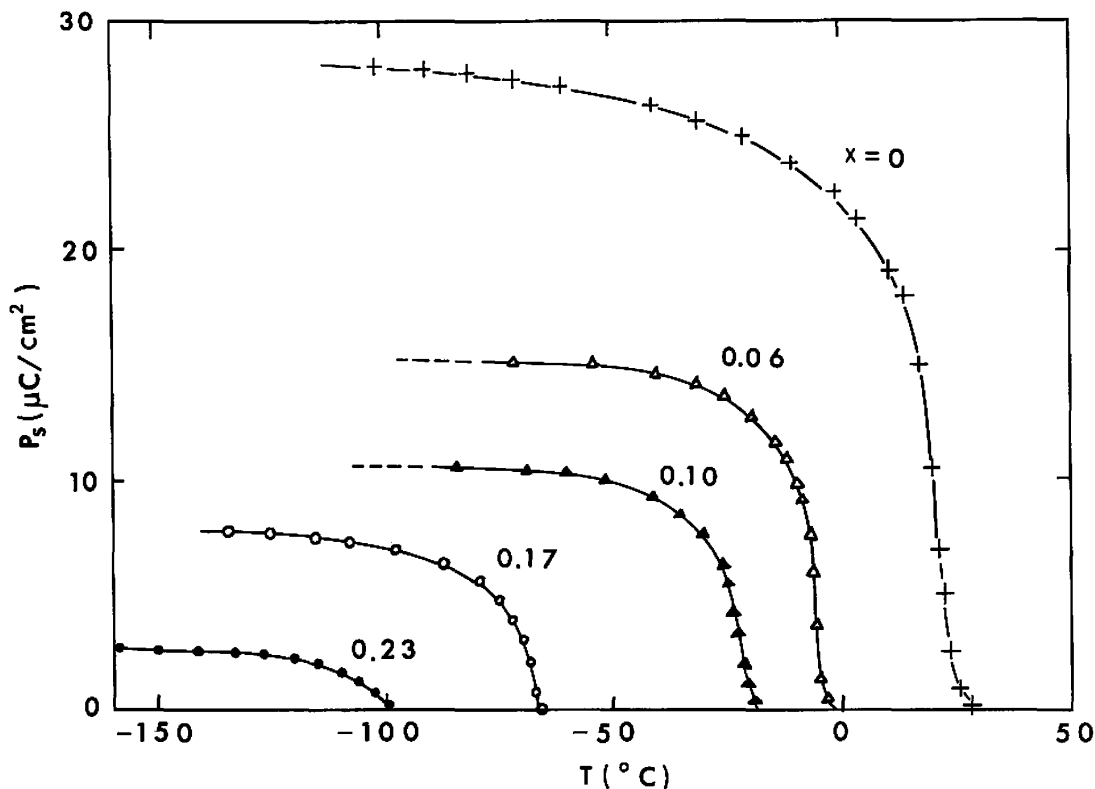


Fig. 8. Temperature dependence of spontaneous polarization  $P_s$  in  $\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{SI}$  for different  $x$ .

と分極のベキ級数で表わし、 $P^3$  以上の項を省略することにより誘電的諸特性を現象論的に説明することができる。<sup>11,12)</sup>  $\kappa$  は逆誘電率の温度依存性から、 $\xi$ ,  $\zeta$  はこの  $\kappa$  と  $T_c - T_0$  および  $P_0^2(T_0)$  の値から計算できる。その結果をいくつかの  $x$  について **Table 2** に示す。それによると、 $x$  の増加に伴う変化の大きさは  $C$ ,  $\xi$ ,  $\zeta$  の順に大きくなっている。現象論によれば  $\xi < 0$  のときは一次相転移に、 $\xi > 0$  のときは二次相転移になるのであるが、この値をみるとは常に負であって、このような簡単な議論では前記のように逆誘電率の比  $a$  の  $x$  による変化までは説明できない。誘電率が  $x=0.1$  前後で大きくなるのは、

$$T_c = T_0 + \frac{3}{16} \frac{\xi^2 C}{\zeta} \quad (4)$$

なる式<sup>12)</sup>において  $x$  の増加とともに  $\xi/\zeta$  が小さくなり、 $T_c - T_0$  が 0 に近づくため逆誘電率の極小点が 0 に近づく、すなわち誘電率のピークが高くなるためであろう。これらの点を原子レベルから議論するためにはフォノンの光学的分枝の温度依存性を調べる必要があるが、良質の単結晶の得られない今日の段階ではかなり困難である。

## 5. おわりに

$Sb_{1-x}Bi_xSI$  の誘電率、自発分極の温度依存性を種々の  $x$  について測定した。それによると、 $x=0$  から  $x=0.17$  までは  $x$  とともに誘電率のピーク値は増大していき、 $1.1 \times 10^5$  に達する。 $x=0.23$  では誘電率のピーク値は極めて小さくなり、さらに大きな  $x$  に対しては誘電率はピークを示さない。この誘電率の減少の原因は結晶が不良であるためという可能性もあるが現段階ではわかっていない。 $T_c$  は  $x$  とともに低温側にシフトし、

$$T_c(x) = 20 - 550x \text{ (}^\circ\text{C)}$$

と表わされる。自発分極は  $x$  の増加とともに小さくなる。

混晶の誘電率が中間組成で大きくなる現象はペロブスカイト系セラミックその他で良く知られている。また  $T_c$  が混晶比とともにほぼリニアに変化する現象

もかなり広範に認められる現象である。しかるに、この二つの現象に対する満足な説明は現在までのところまだないようである。「希望する物理的性質をもった物質を得たい」という要求に対する解答は現段階では **try-and-error** で種々の物質を探すしかないわけであるが、混晶系の研究がそのような問題に対する解答の一助にでもなれば幸いである。

今後の予定としては、 $x$  のさらに正確な決定、 $P_0$  の再現性よいデータを得ること、さらに大きい  $x$  をもつ混晶の作成、さらに格子中における **Bi site** の確認等の研究を進めたいと考えている。

## 文 献

- 1) 小楠和彦：静岡大学修士論文 (1972).
- 2) W. Haase-Wessel: *Naturwiss.* **60**(1973) 474.
- 3) R. Nitsche, H. Roetschi and P. Wild: *Appl. Phys. Letters* **4** (1964) 210.
- 4) T. A. Pikka and V. M. Fridkin: *Soviet Phys. Solid State* **10** (1969) 2668.
- 5) 石川賢司, 古屋里子, 豊田耕一：静大電研報告 **3** (1968) 5.
- 6) Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III: Crystal and Solid State Physics, Vol. 3: Ferro- and Antiferroelectric Substances* (Springer-Verlag, Berlin, 1969).
- 7) E. Nakamura, T. Nagai, S. Hashimoto and M. Hosoya: *J. Phys. Soc. Japan* **26** (1969) 979.
- 8) I. P. Kaminow: *Phys. Rev.* **138** (1965) A1539.
- 9) 文献7)による。
- 10) D. A. Draeger and S. Singh: *Solid State Commun.* **9** (1971) 595.
- 11) A. F. Devonshire: *Adv. Phys.* **3** (1954) 85.
- 12) 石川賢司, 亀山 寛, 村松昭作, 豊田耕一：静大電研報告 **3** (1968) 71.

(1974年7月6日受理)