

## 強誘電性結晶が示す誘電分散

Note on the Dielectric Dispersion of Ferroelectric Crystals

出口 潔\*

Kiyoshi DEGUCHI

The complex dielectric constants of  $C_5NH_6 \cdot ClO_4$  (PyClO<sub>4</sub>) and  $C_5NH_6 \cdot BF_4$  (PyBF<sub>4</sub>) were measured at frequencies in the microwave region. It is found that the high-frequency dielectric constant  $\epsilon_\infty$  in the Cole-Cole arc law shows small but distinct anomalies at the ferroelectric phase transition temperatures.

現在、当研究室では有極性のピリジニウムイオン  $C_5NH_6$  を含む強誘電性結晶の誘電分散を調べている。その過程で少々うれしい発見をした。以下では、そのささやかな喜びの背景を書かせていただく。

誘電体に電場を印加すると電気分極が生じる。その電気分極は、成因の違いによって①電子分極、②イオン分極、③配向分極に大別される。電子分極は電場印加に伴う原子核と電子雲の間の相対的位置の変化（変位）、イオン分極は正イオンと負イオンの相対的位置の変化（変位）によってそれぞれ生じる。これらは、電荷を持つ粒子（電子あるいはイオン）の位置のずれ（変位）によって生じることから、共に変位分極と呼ばれる。

これに対して配向分極は、物質を構成している分子に有極性部分が含まれている場合に生じる分極である。ある種の物質では、熱運動によって、物質中の多数の有極性分子の方向が乱れている無秩序状態にある場合がある。その安定方位が二方位の単純な場合には、個々の有極性分子は上向きの方角と下向きの方角の間を時々刻々飛び跳ねている。そこに電場が印加されると、電場方向に向く有極性分子の数がわずかに増え、その結果、統計平均として結晶に電場方向に電気分極が生じる。

変位分極は力学的分極であり配向分極は統計的分極とも言える。この違いの結果として、交流の電場を印加して発生する電気分極を調べる（実際には複素誘電率を測定す

る）と、その周波数依存性に大きな違いがみられる。つまり、変位分極に起因する複素誘電率はバネの振動と類似の共鳴型分散と呼ばれる周波数変化を示すのに対し、一方の配向分極の複素誘電率は緩和型（デバイ型）分散を示す。このようにして、複素誘電率の周波数依存性（誘電分散）を調べることで、物質中の分子やイオンの運動状態を知ることができる。

通常、物質の中には配向分極を担う数種の有極性分子や変位分極を担う数種の正負イオンが共に含まれている。周波数を増加させながらこのような物質の複素誘電率を測定すると、直感的には分極を担う担体の質量順に、低周波側から分子、イオン、電子の順でそれぞれが関係する分散がつつぎつつぎに観測される。この状況を模式的に示すと図1のようになる。ここまでのことは、多くの固体物性論の大学教科書にも詳説されている。

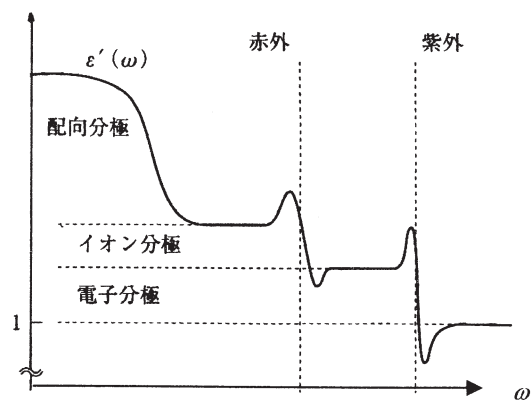


Fig. 1 複素誘電率の実数部  $\epsilon'$  の周波数依存性の模式図

2008年3月15日受理

\*理工学部物質生命科学科

次に強誘電性物質を考える。強誘電性を示す物質（強誘電体）は、コンデンサー材料、圧電材料、焦電材料として材料科学における重要な研究対象である。強誘電性とは、外から電場を印加しなくても電気分極を自然発生させる性質を言う（この分極は自発分極と呼ばれる）。多くの強誘電体は、高温では通常の誘電体と同じ状態（常誘電相）にあり、温度を下げるとある温度（相転移温度）以下で強誘電性示す状態（強誘電相）に移る。この相変化は強誘電的相転移と呼ばれる。強誘電的相転移は、その自発分極の成因から、①変位型相転移と②秩序-無秩序型相転移とに大別される。前者の自発分極はイオン分極から生じており、後者の自発分極は配向分極から生じている。このため、変位型相転移では共鳴型誘電分散（ソフト・モード）が、秩序-無秩序型相転移では緩和型誘電分散（誘電臨界緩和）が観測されることが期待される。

ここからは、秩序-無秩序型強誘電体の誘電分散に話を限定する。緩和型（デバイ型）誘電分散は、

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 - i\omega\tau} \quad (1)$$

と記述される。ここで、 $\varepsilon(\omega)$ は角振動数 $\omega$ で測定される複素誘電率、 $\varepsilon_s$ は角振動数 $\omega$ がゼロで測定される静的誘電率、 $\varepsilon_{\infty}$ は十分に高い周波数で測定される高周波誘電率、 $\tau$ は緩和時間を表す。複素誘電率を $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ と書き、上式に代入して少々計算を行うと、

$$\left( \varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{2} \right)^2 + \varepsilon''^2 = \left( \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{2} \right)^2 \quad (2)$$

と変形される。この式は Cole-Cole の円弧則と呼ばれ、横軸に実数部  $\varepsilon'$ 、縦軸に虚数部  $\varepsilon''$  を取って  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$  の実験値をプロットすると実軸上に中心を持つ円弧上に乗ることになる。

図2は、 $C_5NH_6 \cdot ClO_4$ （略称 PyClO<sub>4</sub>）の実験値を Cole-Cole プロットした結果である。常誘電相（相転移温度より高温側）ではこのように実験値が円弧上によく乗ることから、この誘電分散は緩和型であることが分かる。結晶構造解析などの結果と合わせて考えると、この緩和型分散は有極性分子であるピリジニウムイオンの配向運動に起因するものと考えられる。もう少し解析を進めて緩和時間を求めると、結晶中でのピリジニウムイオンの配向運動の速度がわかる。

従来の多くの実験的研究は、ほぼこの段階で終了するのが普通である。しかし我々は高周波領域での実験精度に自信があったので、試みに 10 GHz で測定された実数部を温度に対してプロットしてみた。PyClO<sub>4</sub> および  $C_5NH_6 \cdot BF_4$ （略称 PyBF<sub>4</sub>）の結果を図3に示す。図中には最少自乗法により求められた(1)式中の  $\varepsilon_{\infty}$  も示してある。少々議論が必要なのであるが、結果として、10 GHz で測定された実数部  $\varepsilon'$  は  $\varepsilon_{\infty}$  とほぼ一致する。図3に見られるように、PyClO<sub>4</sub> や PyBF<sub>4</sub> の  $\varepsilon_{\infty}$  は相転移温度で異常を示している。これが今回の小さな発見である。この結果は、 $\varepsilon_s$  だけでなく  $\varepsilon_{\infty}$  にも相転移に関係している部分が含まれていることを示している。

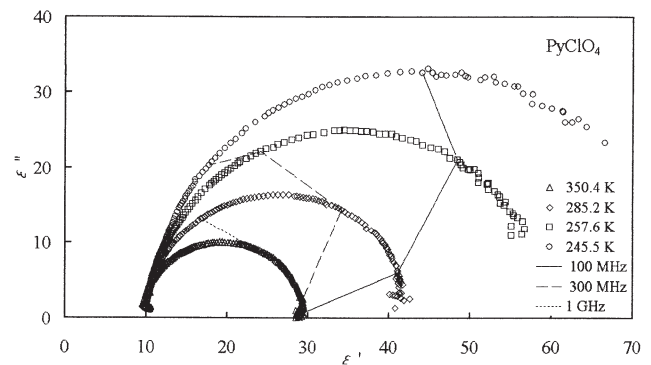


Fig. 2 PyClO<sub>4</sub> の Cole-Cole プロット

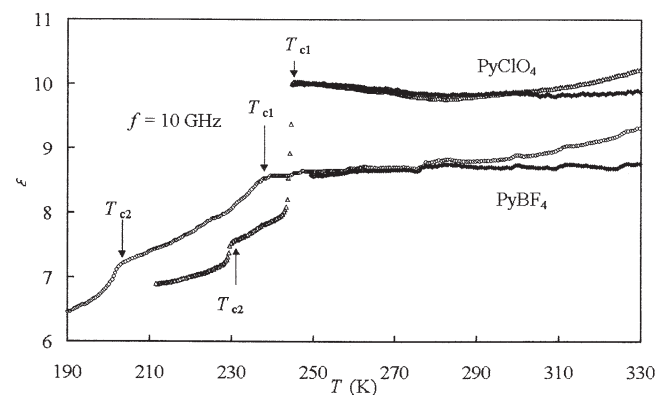


Fig. 3 10 GHz で測定された  $\varepsilon'$  の温度依存性。図中の小点は、最小二乗法により求められた  $\varepsilon_{\infty}$  値を示す。

PyBF<sub>4</sub> や PyClO<sub>4</sub> の結晶構造解析の結果からは、ピリジニウムイオンの他に、BF<sub>4</sub> や ClO<sub>4</sub> アニオン四面体も電気双極子を担っている可能性が示唆されていた。従って、これらアニオンの運動状態が相転移に伴って変化し、それ

が  $\epsilon_{\infty}$  に異常をもたらしたものと考えられる。

このようにして、誘電分散を通して結晶中の 2 種類の分極の運動を分離して観測できた。理論的には、着目している誘電分散（以下では分散 A と呼ぶことにしよう）から求められた  $\epsilon_{\infty}$  が、より高周波側で分散（分散 B）する分極成分からの応答を含んでいることは当然であり、その場合、分散 A の  $\epsilon_{\infty}$  は分散 B の  $\epsilon_s$  に対応することになる。従って、もし分散 A も分散 B も共に相転移に関係しているならば、分散 A の  $\epsilon_s$  と同様に、分散 B の  $\epsilon_s$ （つまり分散 A の  $\epsilon_{\infty}$ ）も相転移温度で異常を示すことが予想される。実際、変位型強誘電体ではそのような例がいくつか発見されている。

しかしながら、これまでに数多くの秩序－無秩序型強誘電体で緩和型分散が詳細に調べられてきたものの、そのほとんどで  $\epsilon_{\infty}$  は温度に対して一定値を示すとされてきた。あるいは、その温度依存性を議論できるまでの実験精度が得られていなかったのかもしれない。このため、相転移とは無関係の部分という意味を込めて、時として  $\epsilon_{\infty}$  は “normal part” と呼ばれた。多分、相転移温度付近で  $\epsilon_{\infty}$  の異常が観測された例は今回のピリジニウム系強誘電体が最初であろう。では、何故多くの秩序－無秩序型強誘電体では  $\epsilon_{\infty}$  が温度に対して一定値を示しているのに、ピリジニウム系強誘電体では異常が観測されたのだろうか。その議論は少々専門的になりすぎるので詳細は別の機会に譲ることにする。[1]

誘電分散を学び始めた当初は、秩序－無秩序型強誘電体の  $\epsilon_{\infty}$  が異常を示さないという実験結果を不思議に思っていた。ところが、誘電分散との付き合いが深まっていく間に、何時しか、自分が疑問に思っている事すらも忘れ去っていた。今回、 $\epsilon_{\infty}$  が異常を示す例を発見して初心に戻った思いがし、実験屋のささやかな喜びを味わっている。

[1] K. Deguchi : J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 024715-1 – 024715-4.