

解説

2 次の強誘電相転移をする結晶の構造および誘電特性

寺澤 有果菜^{a*}, 喜久田 寿郎^b^a熊本大学 大学院先端科学研究部^b富山大学 学術研究部工学系

(受取日: 2024 年 7 月 29 日, 受理日: 2024 年 9 月 17 日)

Structure and Dielectric Properties of Crystals with
Second-Order Ferroelectric Phase TransitionsYukana Terasawa^{a,*} and Toshio Kikuta^b^aFaculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University^bFaculty of Engineering, University of Toyama

(Received July 29, 2024; Accepted Sep. 17, 2024)

Dielectrics are materials with dielectric polarization and paraelectricity, and exhibit various properties depending on external field, stress, and heat. Among them, ferroelectrics are materials in which the direction of spontaneous polarization is reversed by an electric field. Ferroelectrics undergo a structural phase transition at a certain temperature due to a change in the symmetry of the crystal structure. Ferroelectric phase transitions are classified according to changes in the physical properties that characterize the ferroelectric material with respect to temperature. In this paper, we measure the crystal structure and dielectric properties of ferroelectrics undergoing a second-order structural phase transition and explain the experimental results using phenomenology.

Keywords: second-order ferroelectric phase transition, triglycine sulfate, crystal structure, dielectric constant, P - E hysteresis loop, Landau theory

1. はじめに

誘電体は誘電分極する常誘電性を有する物質で、外場や応力、熱により様々な性質を現す。このうち分極が外場などに依存する誘電体には圧電体と焦電体、強誘電体がある。圧電体は、応力により結晶内の正負電荷の位置が変化して分極が発生する圧電性を示す誘電体である。焦電体は、外場や応力を結晶に印加しなくても生じている自発分極 (spontaneous polarization; P_s) を有する圧電体で、その自発分極の大きさは温度に依存する焦電性を示す。さらに、焦電体の中には、電場により自発分極の向きが反転 (分極反転) する強誘電性を示す強誘電体がある。電場に加えて応力や磁場によっても分極反転する強誘電体はマルチフェロイクスと呼ばれる。

一般に、自発分極を有する結晶では、表面の静電エネルギーを下げるために双晶構造をとる。強誘電体の場合、自発分極の向きを反転することができるため、単結晶であっても互いに異なる向きの分極を有する複数の領域から構成されている。この領域を磁性体の磁区に倣い強誘電分極 (ドメイン) という。単結晶全体がひとつのドメインで覆われている場合を単分域 (シングルドメイン)、複数のドメインからなる場合を多分域 (マルチドメイン) という。強誘電体では、双極子は熱によりその向きが揺らぐため、温度を上げていくと自発分極が小さくなり、ある温度で自発

分極が消失して焦電性と強誘電性が失われると同時に結晶構造の対称性も変化して極性が失われる。この温度を相転移温度 (phase transition temperature; T_c) といい、この温度以下で自発分極を有し強誘電性のある温度領域を強誘電相、この温度以上で自発分極を有さない温度領域を常誘電相といい区別する。したがって、常誘電相ではドメインがなく、強誘電相でのみドメインが発生しうる。

強誘電体の研究は、今から 100 年以上前の 1921 年に、Valasek が酒石酸ナトリウムカリウム四水和物 (ロッシェル塩, セニエット塩) に強誘電性を見出したことから始まる。¹⁾ ロッシェル塩は最初に発見された有機強誘電体でもある。その後、次々に強誘電体が発見され、これまでに多数の有機および無機強誘電体が報告されており、強誘電性や圧電性、焦電性を利用して、不揮発性メモリ、超音波プローブ、赤外線センサなど幅広く実用化されている。²⁾ ロッシェル塩以外では硫酸トリグリシン (triglycine sulfate; TGS) ³⁾ も古くから研究されている有機強誘電体の一つである。産業では、TGS はその高い焦電性を利用して、赤外分光光度計のセンサ材料などとして広く実用に供されている。^{4,5)}

TGS の結晶構造解析は、1957 年 Wood らによって X 線写真を用いて初めて行われた。³⁾ TGS の格子定数は、それぞれ $a = 9.15$ (3) Å, $b = 12.69$ (3) Å, $c = 5.73$ (3) Å, $\beta = 105.40$ (3)° であり、3 つのグリシンと 1 つの硫酸からなる非対称単位 ($Z = 2$) を有することが報告された。その後、1957 年に星

塾らによって単結晶 X 線構造解析の先駆的な研究がなされた。水素を除く全ての原子座標が決定され、3 つのグリシン分子のうち 2 つはグリシニウムイオン、1 つは両性イオンであると報告された。⁶⁾ 1973 年には、Kay らが中性子構造解析によって、水素を含めた全ての原子座標を決定した。⁷⁾ それ以降、TGS の結晶構造について多くの報告がなされた。^{8,9)} しかしながら、正ドメインおよび負ドメインの TGS の絶対構造は、実験的に明らかにされていなかった。2007 年、筆者らは異常散乱効果を用いた X 線構造解析にブラックパラメータ¹⁰⁾を導入して正ドメインおよび負ドメインの TGS の絶対構造を決定することに成功した。¹¹⁾ また、2022 年には、筆者らは、極低温での中性子構造解析により、重水素化されていない水素での精密な構造解析に初めて成功した。さらに、室温付近での中性子構造解析により、オーダー構造とディスオーダー構造の 2 つの異なる構造モデルを提案した。¹²⁾

一方、TGS の強誘電性については、1957 年および 1958 年に Triebwasser, Hoshino らによって、322 K で 2 次相転移を生じることが報告され、^{6,13)} Wood らによる結晶構造の報告³⁾と総合して、常誘電相では点群 C_{2h} 、空間群 $P2_1/m$ に属し、強誘電相では点群 C_2 、空間群 $P2_1$ に属することが明らかになった。強誘電相において、自発分極は b 軸方向に発生する。³⁾ また、 b 軸方向の誘電率は温度に対して連続的に変化し、相転移温度で発散する。¹⁴⁾ 本稿では、TGS の結晶構造や誘電特性について取り上げ、現象論に基づいて説明する。

2. 結晶構造

TGS 結晶は、約 293 K での溶媒蒸発法により育成した。¹⁵⁾ As-grown TGS 結晶の強誘電ドメイン観察により、マルチドメインであることが確認された (Fig.1)。¹⁵⁾ まず、相転移温度以下の 123 K における as-grown TGS 結晶の単結晶 X 線構造解析の結果を、Table 1 および Fig.2 に示す。格子定数は既報とほぼ一致し、グリシン 3 分子と硫酸 1 分子からなる非対称単位を有していた ($Z=2$)。ここで、非対称単位の 3 つのグリシンをそれぞれ Glycine I (GI), Glycine II (GII), Glycine III (GIII) と定義する (Fig.2 (c), (d))。TGS 結晶中の各分子の双極子モーメントより、結晶全体としては GI 由来の b 軸方向の双極子モーメント、ひいては分極を有することがわかる。Table 1 の sample 1 および sample 2 は異なる試料であるが、格子定数などの結晶データは同一である。しかし、GI の絶対配置が両者で大きく異なっている。グリシンの N-C-C-O(H) の二面角 (以降、“グリシンのアミノ基の二面角”とする) (Fig.3) は、sample 1 では +20.2 (4)° (GI), -1.6 (5)° (GII), -1.0 (5)° (GIII), sample 2 では -20.0 (4)° (GI), +0.8 (6)° (GII), +1.5 (5)° (GIII) であった。すなわち、sample 1 と sample 2 で、GI, GII, GIII のすべてのグリシンのアミノ基の二面角の符号が反対である。同様に、異なる 7



Fig.1 Domain patterns of as-grown TGS with positively charged carbon powder decoration method. Dark and light areas are negative and positive domains, respectively.¹⁵⁾

つの as-grown TGS 結晶 (sample 1-7) で測定した GI のアミノ基の二面角を Table 2 に示す。7 サンプル中 4 サンプルで約 +20°, 3 サンプルで約 -20° であった。そのため、GI のアミノ基の二面角が約 +20° であれば $-b$ 軸方向すなわち負に分極を有し、約 -20° であれば $+b$ 軸方向すなわち正に分極を有すると考えられる。なお、これらは単結晶 X 線構造解析により得られた平均的な構造であることに注意が必要である。X 線回折は X 線の可干渉領域にある結晶の周期性が反映される。研究室にあるような X 線回折装置での時間的・空間的可干渉領域はおおよそ数千周期分、空間的には焦点の均一な部分の大きさによるが、いずれにしても試料のサイズに比べて小

Table 1 Crystal data of TGS below Curie temperature.¹⁵⁾

	as-grown TGS		
	Wood <i>et al.</i> ³⁾	sample 1	sample 2
crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$
a (Å)	9.15 (3)	9.1516 (2)	9.1541 (3)
b (Å)	12.69 (3)	12.6028 (4)	12.5989 (4)
c (Å)	5.73 (3)	5.68750 (14)	5.68628 (16)
β (°)	105.7 (3)	105.2448 (16)	105.2452 (18)
V (Å ³)	640 (6)	632.89 (3)	632.73 (3)
Z	2	2	2
R_1	—	0.0287	0.0321
ωR_2	—	0.0759	0.0867
S	—	1.085	1.096
extinction coefficient	—	0.061 (3)	0.049 (3)
Flack parameter	—	0.211 (10)	0.214 (10)
temperature (K)	rt	131	131

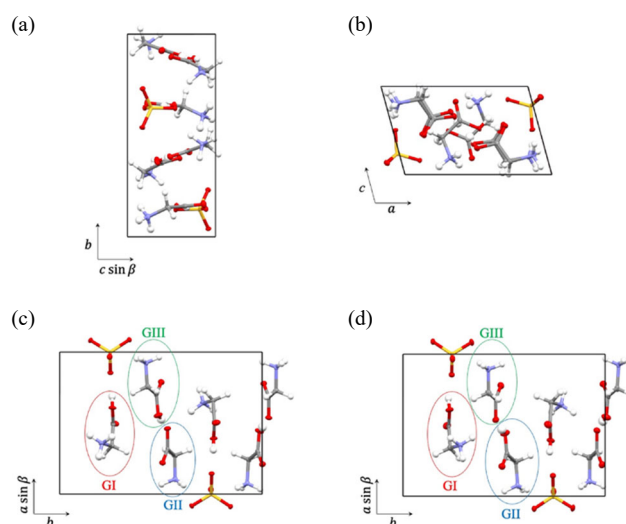


Fig.2 The crystal structure of TGS viewed from (a) the a -axis, (b) the b -axis, and (c) the c -axis of sample 1 and from (d) the c -axis of sample 2. Yellow, red, purple, grey, and white balls represent sulfur, oxygen, nitrogen, carbon, and hydrogen, respectively. Glycine molecules shown as open red, blue, and green circles are Glycine I (GI), Glycine II (GII), and Glycine III (GIII), respectively. The significant difference between samples 1 and 2 is the absolute configuration of GI as shown in (c) and (d).¹⁶⁾

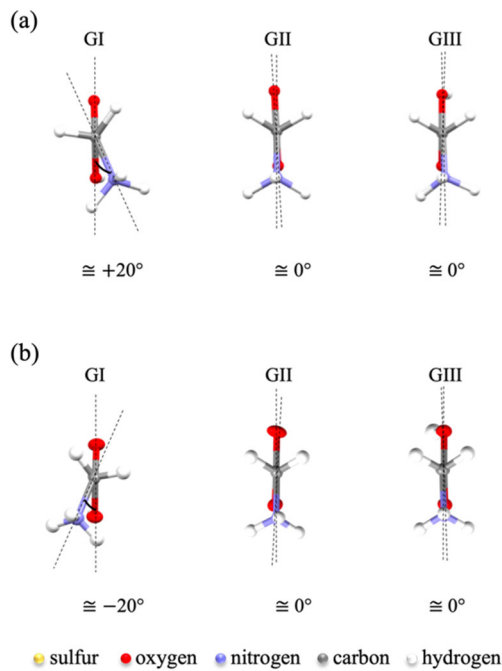


Fig.3 Dihedral angles in TGS crystals. (a) and (b) show the glycine molecules and their dihedral angles corresponding to the crystal structures in (c) and (d) of Fig.2, respectively.¹⁸⁾

Table 2 Dihedral angles of the GI amino groups of TGS.¹⁵⁾ Sample 1 and sample 2 in the table are the same as those in Table 1.

sample	dihedral angle (°)
1	+20.2 (4)
2	-20.0 (4)
3	+20.1 (5)
4	+20.1 (4)
5	-20.9 (4)
6	-21.1 (5)
7	+20.2 (4)

Table 3 Crystal data of TGS (sample 3).

	TGS (sample 3)			
	1st measurement below T_C (before heating)	above T_C		2nd measurement below T_C (after heating)
crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	$P2_1$	$P2_1/m$	$P2_1$ (disorder)	$P2_1$
a (Å)	9.1504 (2)	9.1792 (5)	9.1792 (5)	9.1524 (3)
b (Å)	12.6034 (4)	12.6697 (15)	12.6697 (15)	12.6044 (4)
c (Å)	5.68521 (15)	5.7537 (4)	5.7537 (4)	5.68752 (15)
β (°)	105.2207 (18)	105.702 (4)	105.702 (4)	105.2344 (18)
V (Å ³)	632.66 (3)	644.17 (9)	644.17 (9)	633.06 (3)
Z	2	2	2	2
R_1	0.0387	0.0550	0.0343	0.0387
ωR_2	0.0961	0.1449	0.1031	0.1009
S	1.075	1.092	1.133	1.079
extinction coefficient	0.092 (5)	0.249 (14)	0.114 (6)	0.134 (7)
Flack parameter	0.185 (15)	—	—	0.432 (10)
dihedral angles of the GI amino groups (°)	-21.1 (5)	—	-19 (1) +21 (1)	-20.7 (5)
occupancy (%)	—	—	55.2 44.8	—
(dihedral angle (°))	—	—	(-19 (1)) (+21 (1))	—
temperature (K)	131	338	338	131

さい。¹⁶⁾ このため、観測される回折強度は複数の可干渉領域からの回折強度の和になっていて、強誘電ドメインのサイズが可干渉領域よりも小さいときには、正を向く双極子からなる結晶構造と負を向くものとの平均構造が得られる。また、異なる可干渉領域からの回折X線は干渉しないので、強誘電ドメインのサイズが可干渉領域よりも大きい場合には、正あるいは負に分極したドメインの結晶構造が得られ、そのドメイン比はフラックのパラメータによって知ることができる。⁸⁾ したがって、得られた二面角の大きさは正を向く双極子からなる結晶構造と負を向くものとの平均構造のものであり、二面角の符号はドメイン比から決定されるものである。

次に、強誘電相転移による結晶構造変化を **Table 3** および **Fig.4** に示す。これは、**Table 2** の sample 3 を用いて、相転移温度以下の 131 K、相転移温度以上の 338 K、再度相転移温度以下の 131 K の順で単結晶 X 線回折測定をした解析結果である。相転移温度以下 1 回目では、フラックパラメータ

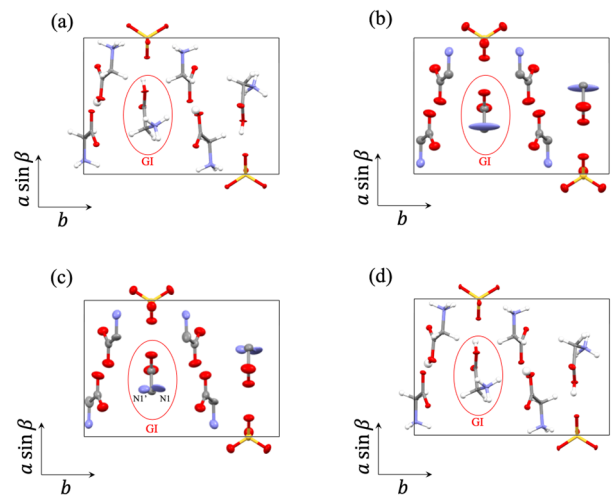


Fig.4 The crystal structure of TGS (sample 3) viewed from the c -axis (a) at 131 K (1st measurement below T_C), (b) above T_C at 338 K analyzed as space group $P2_1/m$, (c) above T_C at 338 K analyzed as space group disordered $P2_1$, (d) at 131 K (2nd measurement below T_C).

は 0.185 (15), GI のアミノ基の二面角は $-21.1 (5)^\circ$ であった。相転移温度以上では、既報³⁾に従って空間群を $P2_1/m$ として解析した。格子定数は、相転移温度以下 1 回目のそれらより大きくなった。GI の窒素原子が扁平な楕円になったことは、鏡面上に窒素原子が存在するのではなく、楕円の軌跡のどこかに窒素原子が存在していると考えられる。また、 R_1 が 0.0550 で高かった。そこで、空間群を $P2_1$ としてディスオーダー解析すると、GI のアミノ基の二面角の占有率は、 $-19 (1)^\circ$ が 55.2 %, $+21 (1)^\circ$ が 44.8 % であった。これは、単結晶中のある 55.2 % の GI のアミノ基が $-19 (1)^\circ$ の二面角で、残りの 44.8 % の GI のアミノ基が $+21 (1)^\circ$ の二面角で常に存在しているわけではない。TGS は秩序無秩序型の相転移をするため、相転移温度以上では、どの GI のアミノ基も熱振動により正にねじれたり負にねじれたりしている。すなわち、GI のアミノ基の二面角は時間的、空間的に変化しており、ある瞬間での GI のアミノ基の二面角を空間的に平均すると、55.2 % が $-19 (1)^\circ$ 、44.8 % が $+21 (1)^\circ$ にねじれている状態である。そのため、解析結果の占有率はある時間における結晶の平均的な数値を示している。その占有率がほぼ等量であることから、等しい体積比での双晶状態と見なせ、相転移温度以上における空間群 $P2_1/m$ の鏡面は熱振動による見かけ上の存在であると考えられる。相転移温度以下 2 回目では、格子定数は相転移温度点以上のそれらより小さくなった。フラックパラメータは 0.432 (10), GI のアミノ基の二面角は $-20.7 (5)^\circ$ であった。このことから、相転移温度以下 2 回目では、フラックパラメータが相転移温度以下 1 回目より大きく 0.5 に近くなった。常誘電相から強誘電相へ温度を下げる時、相転移温度付近での分極のわずかな揺らぎによって分極の方向が決まる。徐冷の場合、低温になるほどシングルドメインになる。一方、急冷の場合、マルチドメインになりやすい。特に、相転移温度に近いと大きなドメインが形成されやすく、相転移温度から離れた温度で構造解析したため、マルチドメインになったと考えられる。TGS 結晶においては分極とキラリティが対応していることから、細かな左右のキラリドメインが形成された双晶に近い状態となったと考えられるため、フラックパラメータが 0.5 に近くなったと考えられる。

3. 誘電率

TGS 結晶の b 軸の比誘電率の温度依存性を Fig.5 に示す。本測定では、358 K から 301 K まで、 1.0 V cm^{-1} 、周波数 1.0 kHz で測定した。既報¹³⁾と良い一致を示し、322 K 付近で発散する様子を見せた。逆数の常誘電率側は相転移温度近傍まで直線で、傾きからキュリー定数 $C = 2796$ を得た。相転移温度で誘電率が発散することから相転移の次数は 2 次であると考えられる。

4. 分極特性

まず、TGS 結晶の b 軸方向の P - E ヒステリシスループ (履歴曲線) の温度依存性を Fig.6 に示す。本測定では、298 K, 313 K, 333 K と温度を上げ、その後温度を下げて再度 298 K で測定した。相転移温度以下の 298 K および 313 K では角型比が 1 に近い矩形様のループが観測され、相転移温度以上の 333 K では直線になった。 P - E ヒステリシスループにおいて、自発分極 (P_s) は電場を印加しない状態で生じて

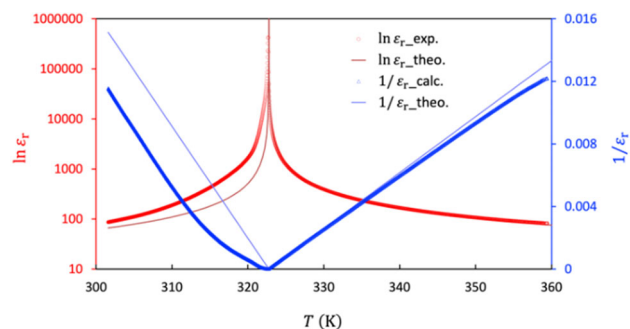


Fig.5 Dielectric constant and inverse of dielectric constant of temperature dependence for TGS. Solid lines represent theoretical values. The experimental values are considered to be disturbed due to the domain in the temperature region below T_C .

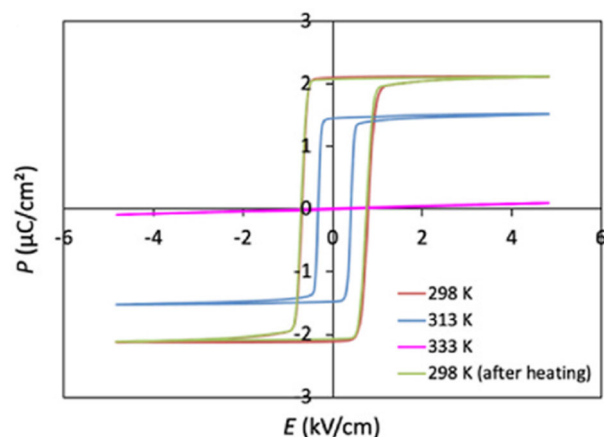


Fig.6 P - E hysteresis loops of temperature dependence for TGS. These were measured in order at 298 K, 313 K, 333 K, and 298 K (after heating).¹⁵⁾

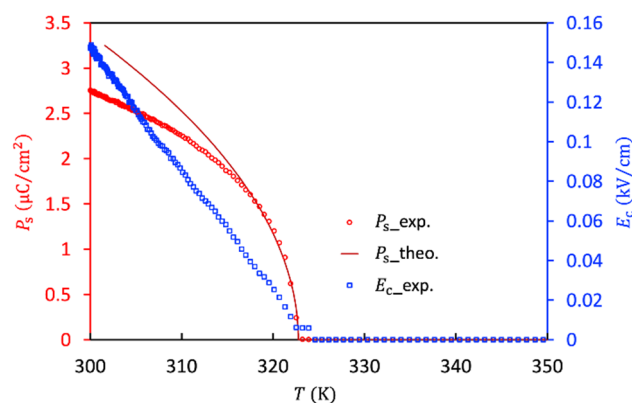


Fig.7 Spontaneous polarization and coercive field of temperature dependence for TGS. Solid lines represent theoretical values.

いる分極、また、自発分極が反転する電場は抗電場 (coercive field; E_c) と定義され、抗電場は分極が 0 のときの電場を指す。また、298 K より 313 K のほうが、自発分極、抗電場ともに小さかった。相転移温度以上の 333 K から相転移温度以下の 298 K に温度を下げる時、加熱前の 298 K とほぼ同じループが観測された。このことから、TGS 結晶は、相転移温度以下では強誘電性を有し、温度上昇に伴い強誘電性が消失していき、相転移温度以上では常誘電性を有することがわかる。また、一度相転移温度以上に温度を上げても、再度相転移温度以下に温度を下げると強誘電性を有する。

次に、TGS 結晶の b 軸方向の自発分極および抗電場の温

度依存性を **Fig.7** に示す。本測定では、350 K から 300 K までは、 5.0 V cm^{-1} 、周波数 5.0 Hz で測定した。既報¹³⁾と良い一致を示し、322 K 付近から自発分極、抗電場ともに立ち上がりを見せた。322 K 付近以降、自発分極は曲線的な増加、抗電場は線形的な増加を示した。

5. 現象論

これまでに取り上げた強誘電体を特徴づける物性について、強誘電体を普遍的に説明するためには、Landau 理論による現象論が有効である。¹⁹⁾

分極 P が電場 E の下で行う仕事は EdP 、応力 X の下で歪 x が生じるときの仕事は Xdx であるため、誘電体の内部エネルギーの変化は $dU = TdS + EdP + Xdx$ で与えられる。自由エネルギーを $G = U - TS - EP - Xx$ とすると、この微分は $dG = -SdT - PdE - xdx$ であるため、(1) 式のように自由エネルギー G からエントロピー S や比熱 c 、分極 P_i 、電気感受率 $\epsilon_0\chi_{ij}$ 、歪 x_{ij} 、弾性コンプライアンス s_{ijkl} 、圧電係数 d_{ijk} などを計算することができる。

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{E,X}, & c &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{E,X} = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{E,X} \\ P_i &= -\left(\frac{\partial G}{\partial E_i}\right)_{T,X}, & \epsilon_0\chi_{ij} &= \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_j}\right)_{T,X} \\ &= -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_j \partial E_i}\right)_{T,X} \\ x_{ij} &= -\left(\frac{\partial G}{\partial X_{ij}}\right)_{T,E}, & s_{ijkl} &= \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial X_{kl}}\right)_{T,E} \\ &= -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial X_{kl} \partial X_{ij}}\right)_{T,E} \\ d_{ijk} &= \left(\frac{\partial P_i}{\partial X_{jk}}\right)_T = \left(\frac{\partial x_{jk}}{\partial E_i}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial X_{jk} \partial E_i}\right)_T \end{aligned} \quad (1)$$

強誘電体の一般的な物性の温度依存性は、Landau の現象論でよく表現することができる。常誘電相では極性が打ち消された対称中心のある結晶構造になっていて、原子のわずかな変位、または等価な位置の原子の存在確率が異なることより対称性が下がり対称中心が失われて強誘電相の結晶構造が実現される。現象論では、原子変位や存在確率を秩序変数（秩序度）と呼ばれる量で表現する。秩序変数を含む系の自由エネルギーが最小になるような秩序変数が実現されると考え、常誘電相では秩序変数は 0、強誘電相で秩序変数は 0 でない値をとる。相転移温度 T_c 近傍で自由エネルギー G を秩序変数 η で展開すると、(2) 式で表される。

$$G(T, \eta) = G_0(T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_c)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{1}{6}\gamma\eta^6 + \dots \quad (2)$$

奇数次の項が不要なのは、常誘電相から強誘電相へ相転移するにあたり、対称性が下がる時の原子の対称な位置からの変位が秩序変数に対応していることから、秩序変数の正負には依らないとするためである。常誘電相で $\eta = 0$ 、強誘電相で $\eta \neq 0$ のときに自由エネルギーが最小になることから、 α は相転移温度で符号を変えなければならず、 $\partial^2 G / \partial \eta^2 > 0$ でなければ秩序変数が発散してしまうことを考慮して係数の正負や温度依存性が入っている。ここで、電場を印加したときの自由エネルギーを考えてみる。もし、電場 E を印加したときに $\eta > 0$ となるほうが安定であれば、自由エネルギー G は、(3) 式で書くことができる。

$$G(T, \eta, E) = G_0(T) + \frac{1}{2}\alpha(T - T_c)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 - a\eta E \quad (3)$$

なお、 $\alpha, \beta > 0$ で秩序変数の 4 次よりも高い項は省略した。秩序変数の平衡値 η_0 は自由エネルギーが最小になるときなので、(4) 式を解いて求めることができる (**Fig.8**)。

$$\left.\frac{\partial G(T, \eta, E)}{\partial \eta}\right|_{\eta=\eta_0} = \alpha(T - T_c)\eta_0 + \beta\eta_0^3 - aE = 0 \quad (4)$$

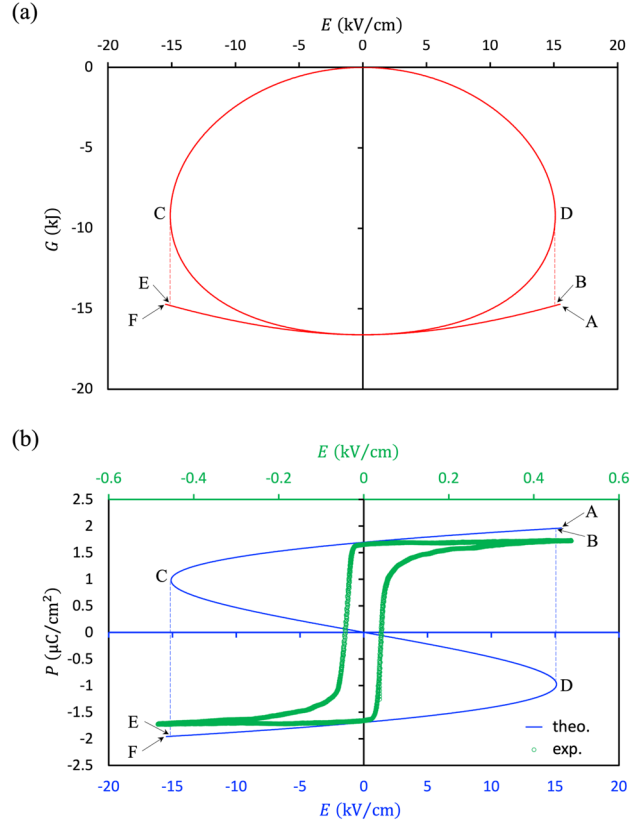


Fig.8 (a) Free energy for electric field drawn based on equation (3). (b) Polarization for electric field. Blue solid line is drawn based on equation (4). Green plots show the P - E hysteresis loop below T_c obtained from experiments.

Fig.8(a) は電場 E を変化させたときの自由エネルギー G を表すグラフで、(3)式をもとに描かれる。**Fig.8(b)** は電場 E を変化させたときの分極 P を表すグラフで、(4)式をもとに描かれる。曲線 C-D 間は自由エネルギーが大きいので、実験では実現されない。点 A から電場 E を小さくしていくと、曲線 A-C に沿って移動するが、 $E < 0$ になると曲線 F-D のほうが自由エネルギーが小さいため、点 C に到達する前に曲線 D-F 上へ移行（分極反転）して点 F へ向かう。分極反転するためにはエネルギーの山を越える必要があり、理論的には点 C から点 E への移行が最もスムーズであるが、この現象論では考慮していない強誘電ドメインの影響で点 C に到達する前に曲線 D-F 上へ移行する。そのため、実験で観測される抗電場（分極反転するときの電場）は、理論的に得られる電場よりも非常に小さくなる。

一方、電場を印加していない ($E = 0$) ときの自発分極 P_s の温度依存性は、

$$\begin{aligned} P_s &= -\left.\frac{\partial G}{\partial E}\right|_{\eta=\eta_0} = a\eta_0 \\ &= \begin{cases} 0 & (T > T_c) \\ \pm a \sqrt{\frac{\alpha(T_c - T)}{\beta}} & (T < T_c) \end{cases} \end{aligned} \quad (5)$$

であり、電気感受率 $\epsilon_0\chi$ は、

$$\epsilon_0\chi = -\frac{\partial^2 G}{\partial E^2}\bigg|_{\eta=\eta_0} = \frac{a^2}{\alpha(T-T_c) + 3\beta\eta_0^2} = \begin{cases} \frac{a^2}{\alpha(T-T_c)} & (T > T_c) \\ \frac{a^2}{2\alpha(T_c-T)} & (T < T_c) \end{cases} \quad (6)$$

で与えられる。秩序変数が相転移温度で連続的に変わるため、この相転移は 2 次相転移である。電場を印加している状態 ($E \neq 0$) では秩序変数の平衡値が 0 にならないため相転移は起こらない。電場とともに相転移はぼやけて、電気感受率が最大となる温度が上昇する。

電場や外力が働いていないときの比熱 c は、

$$c = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\bigg|_{\eta=\eta_0} = -T \left(\frac{\partial^2 G_0}{\partial T^2} + \alpha \frac{\partial \eta_0^2}{\partial T} + (\alpha(T-T_c) + 3\beta\eta_0^2) \left(\frac{\partial \eta_0}{\partial T} \right)^2 \right) \quad (7)$$

で与えられるため、相転移以下 ($T < T_c$) で、強誘電相転移に関わる比熱は、

$$\Delta c = -T \left(\frac{\alpha}{a^2} \frac{\partial P_s^2}{\partial T} + \frac{1}{\epsilon_0\chi} \left(\frac{\partial P_s}{\partial T} \right)^2 \right) = \frac{\alpha^2}{2\beta} T \quad (8)$$

だけ増加し、相転移温度 T_c で $\alpha^2 T_c / (2\beta)$ だけ減少することがわかる。実験的に決定した自由エネルギーの温度係数を用いて比熱を計算すると、相転移温度で飛びを示し λ 型になる (Fig.9)。

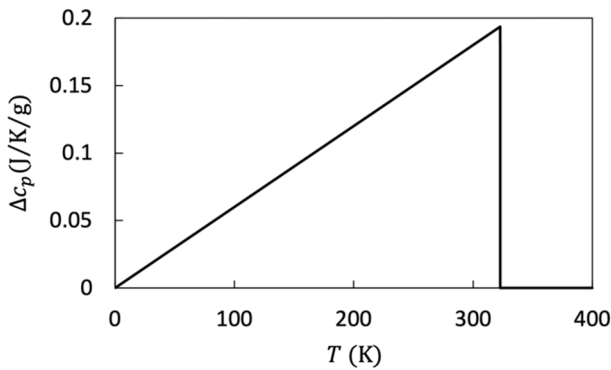


Fig.9 Theoretical specific heat under constant pressure of temperature dependence.

6. おわりに

2 次の強誘電相転移をする典型的な TGS の結晶構造や誘電率、分極特性について概観した。TGS は、相転移温度以下では空間群 $P2_1$ で強誘電性、相転移温度以上では空間群 $P2_1$ のディスオーダーで常誘電性となることが示された。誘電率や分極は理論値と良い一致を示し、強誘電相転移に伴う比熱は 2 次相転移に特徴的な相転移温度での飛びを示した。また、自由エネルギーを考えることで、自発分極、誘電率、比熱、相転移温度が互いに密接に関係していることを示した。以上のように、実験と理論の両方から、強誘電体の構造相転移とそれに伴う物性変化について体系的に説明した。

謝 辞

本研究は、筆頭著者が早稲田大学 朝日透研究室に所属していたときの研究が基盤となっています。本研究を遂行するにあたりご指導くださった、朝日透先生に深く感謝申し上げます。また、産業技術総合研究所 一木正聡先生をはじめとした共同研究者の方々には、有意義なアドバイスや議論をしていただきました。心より感謝申し上げます。本研究の一部は、三菱マテリアル、早稲田大学の助成のもと実施されました。この場を借りて深くお礼申し上げます。

文 献

- 1) J. Valasek, *Phys. Rev.* **17**(4), 475–481 (1921).
- 2) J. Dai, *Ferroic Materials for Smart Systems: From Fundamentals to Device Applications*, Wiley-VCH, Germany (2019).
- 3) E. A. Wood and A. N. Holden, *Acta Cryst.* **10**(2), 145–146 (1957).
- 4) S. G. Porter, *Ferroelectrics* **33**(1), 193–206 (1981).
- 5) E. T. Keve, *Philips Tech. Rev.* **35**(9), 247–257 (1975).
- 6) S. Hoshino, T. Mitsui, F. Jona, and R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **107**(5), 1255–1258 (1957).
- 7) M. I. Kay and R. Kleinberg, *Ferroelectrics* **5**(1), 45–52 (1973).
- 8) T. Kikuta, T. Yamazaki, and N. Nakatani, *Ferroelectrics* **403**(1), 111–118 (2010).
- 9) J. M. Hudspeth, D. J. Goossens, M. J. Gutmann, and A. J. Studer, *Cryst. Res. Technol.* **48**(3), 169–180 (2013).
- 10) H. D. Flack, *Acta Cryst.* **A39**(6), 876–811 (1983).
- 11) T. Kikuta, D. Hamatake, T. Yamazaki, and N. Nakatani, *Ferroelectrics* **347**(1), 65–73 (2007).
- 12) Y. Terasawa, T. Ohhara, S. Sato, S. Yoshida, and T. Asahi, *Acta Cryst.* **E78**(3), 306–312 (2022).
- 13) S. Triebwasser, *IBM J. Res. Dev.*, **2**(3), 212–217 (1958).
- 14) B. T. Matthias, C. E. Miller, and J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, **104**(3), 849–850 (1956).
- 15) Y. Terasawa, T. Kikuta, M. Ichiki, S. Sato, K. Ishikawa, and T. Asahi, *J. Phys. Chem. Solids*, **151**, 109890 (2021).
- 16) 菊田惺志, 物理工学実験 15 X線回折・散乱技術 上, 49–53, 東京大学出版会 (1992).
- 17) 上江州由晃, 物性・材料テキストシリーズ 強誘電体 基礎原理および実験技術と応用, 内田老鶴圃 (2016).
- 18) 寺澤 有果菜, 喜久田 寿郎, 一木 正聡, 田中 真人, 朝日 透, 電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌), **142**(8), 205–213 (2022).
- 19) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, 統計物理学 下 第 3 版, 小林秋男, 小川岩雄, 富永五郎, 浜田達二, 横田伊佐秋 共訳, 岩波書店 (1980).



*責任著者
寺澤 有果菜
Yukana Terasawa
E-mail: terasawa@cs.kumamoto-u.ac.jp



喜久田 寿郎
Toshio Kikuta
E-mail: tkikuta@eng.u-toyama.ac.jp